Illum impendere vero
ex libris O. Borelli

DR. 2 Nº 714

EPS
ANN/3 (2)

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LV.

IMPRIMERIE DE Ve THUAU,
RUE DU CLOÎTRE-ST.-BENOÎT, N° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME CINQUANTE-CINQUIÈME.

A PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1833.

WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur le Rapport de la Densité des gaz à leur poids atomique;

PAR E. MITSCHERLICH.

Avant de décrire la méthode que j'ai employée pour déterminer la densité de divers corps gazéiformes, je rapporterai brièvement le résultat de mes expériences. En m'y livrant, mon but était de les borner à la détermination de la densité de substances simples et de quelques composés qu'elles forment, afin d'arriver à un résultat général sur le rapport qui existe entre l'espace qu'occupe une combinaison composée et celui qu'occupent les élémens qui la constituent.

Les expériences que Humboldt et Gay-Lussac nous ont laissées sur la proportion d'oxigène et d'azote qui entre dans l'air atmosphérique et auxquelles depuis eux l'on n'a rien trouvé à ajouter, ont conduit à cet impor-

tant résultat, que l'air, de quelque région qu'il provienne, contient l'oxigène et l'azote dans un rapport qui est partout le même, et que l'oxigène s'unit à l'hydrogène de telle sorte que deux volumes d'hydrogène se combinent à un volume d'oxigène pour former de l'eau. Au moyen de ce dernier résultat, il est devenu possible non seulement de déterminer par les poids, avec bien plus d'exactitude qu'auparavant, la composition de l'eau, ce qui avait une grande influence sur la composition de beaucoup d'autres composés chimiques, mais encore, Gay-Lussac, en poursuivant la découverte de cette loi, a trouvé un rapport simple entre les volumes, dans les combinaisons que forment entre eux l'oxigène, l'azote, l'hydrogène et le chlore. Voici quel est ce rapport :

1 volume avec	1 volume.
2	1
2	3
1	3
2	5
2	7

Ce dernier ne se rencontre qu'une seule fois.

A ces recherches se rattache immédiatement la suivante : Dans quel rapport sont entre eux l'espace qu'occupe la combinaison qui s'est formée et celui qu'occupaient les deux élémens qui l'ont formée. On a trouvé que :

1 volume avec	1 volume	donne 2 volumes.
1	2	2
1	3	2

Autrefois on n'aurait pu déterminer la densité des composés dans lesquels 2 volumes s'unissent avec 3, 5 ou 7 volumes, et cependant de nombreuses recherches sur de semblables combinaisons pouvaient être d'une importance d'autant plus grande que, par la découverte d'une loi générale, il était possible de parvenir à déduire de la densité de combinaisons compliquées celle de leurs élémens; c'est ainsi que, par exemple, il était possible, d'après les résultats déjà énoncés, d'arriver à la densité du carbone par celle de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone, et à celle du fluor par la densité de l'acide hydrofluorique.

En comparant la loi des proportions définies que Berzélius avait découverte et fait admettre, avec d'autres faits encore, et en cherchant à leur appliquer la théorie atomique de Dalton, il paraissait très vraisemblable que tout gaz simple contenait sous un même volume un égal nombre d'atomes. Cette supposition ne pouvait convenir que pour toute espèce de gaz simples et non pour les gaz composés, puisque le gaz oxide d'azote ne contient, sous le même volume, que la moitié du nombre d'atomes que renferment les gaz simples dont il est formé.

Le travail de M. Dumas sur la densité de la vapeur de soufre a démontré que les gaz simples, pas plus que les gaz composés, ne contiennent pas, sous le même volume, le même nombre d'atomes, mais que le soufre gazeux contient trois fois plus d'atomes qu'un égal volume d'oxigène.

Mais il est démontré, par toutes les expériences qu'on a faites jusqu'à ce jour, que, sous un volume égal, le

nombre des atomes suit dans tous les gaz un rapport simple (1). J'ai inscrit ces rapports dans la seconde colonne de nombres, et je dirai tout-à-l'heure par quels motifs je les ai adoptés. C'est d'après eux que j'ai calculé les densités qui se trouvent relatées dans la dernière colonne de la table suivante :

Corps simples gazeux dont on a déterminé la densité.

	Par l'expérience.	Nomb. des atom.		Par le calcul.
Oxigène·····	= 1,10260	BD	1	»
Hydrogène··	= 0,06880	BD	1	»
Azote·····	= 0,97600	BD	1	»
Chlore·····	= 2,4700	GT	1	2,44033
Brôme·····	= 5,5400	M	1	5,393
Iode·····	= 8,71600	D	1	8,70111
Soufre·····	= 6,51 — 6,617	D	3	6,65415
	= 6,9	M	»	»
Phosphore···	= 4,420	D	2	4,32562
	= 4,58	M	»	»
Arsenic ·····	= 10,6	M	2	10,36536
Mercure·····	= 6,976	D	½	6,97848
	= 7,03	M	»	»

(1) Cette loi peut aussi s'exprimer comme il suit : l'espace qu'occupe un composé gazeux formé par la combinaison de gaz, est dans un rapport simple avec celui que les gaz occupaient avant la combinaison. On peut exposer encore cette loi avec plus de simplicité en disant : si des gaz se combinent, chacun d'eux éprouve soit une contraction, soit une dilatation qui est exprimée par un rapport simple, et alors ils se combinent sans changer de volume. En adoptant la première manière de s'exprimer, on dirait : 7 volumes d'un mélange de 1 volume de phosphore gazeux et de 6 volumes d'hydrogène ou de chlore se condensent en 4 volumes, et 11 volumes d'un mélange de 1 volume de phosphore gazeux et de 10 volumes de chlore se condensent en 6 volumes ; et, d'après la seconde manière, 1 volume de

On a déterminé la densité de plusieurs combinaisons de ces corps entre eux ; ce sont les suivantes :

	D'après l'expér.	Nomb. d'atom.		Par le calcul.
Eau	0.6235	G	$\frac{1}{2}$	0,62010
Oxidule d'azote	1,5204	Co	$\frac{1}{2}$	1,52730
Oxide d'azote	1,0388	Bé	$\frac{1}{2}$	1,03930
Acide nitreux	1,72	M	$\frac{1}{6}$	1,59060
Ammoniaque	0,5967	BA	$\frac{1}{2}$	0,59120
Acide hydrochlorique	1,2474	BA	$\frac{1}{2}$	1,2544
Acide hydrobrômique	2,73107 (1)		$\frac{1}{2}$	2,73107
Acide hydriodique	4,44	G	$\frac{1}{2}$	4,38495
Acide sulfureux	2,247	B	$\frac{1}{2}$	2,21162
Acide sulfurique anhydre	3,0	M	$\frac{1}{6}$	2,76292
Acide hydrosulfurique	1,912	GT	$\frac{1}{4}$	1,17782
Chlorure de soufre	4,70	D	1	4,658
Hydrogène phosphoré	1,1214	D	$\frac{1}{2}$	1,1896
	1,100 — 1,191	R		
Chlorure de phosphore liquide.	4,8765	D	$\frac{1}{2}$	4,7414
solide.	4,85	M	$\frac{1}{3}$	4,79
Acide arsenieux	13,85	M	1	13,3
Hydrogène arseniqué	2,695	D	$\frac{1}{2}$	2,69454

phosphore gazeux se combine avec 3 volumes d'hydrogène ou de chlore, lesquels ont été condensés en un volume moitié moindre, et donnent 4 volumes ; puis un volume de phosphore gazeux se combine en formant 6 volumes avec 5 volumes de chlore qui, auparavant, occupaient un espace de 10 volumes. On parvient de cette manière aux mêmes expressions et aux mêmes observations que celles que fournit la théorie atomique. On peut s'aider de semblables considérations pour rechercher une explication des diverses propriétés physiques des substances simples et composées, et il est incontestable qu'elles pourront devenir utiles, mais seulement si elles conduisent à faire des recherches.

(1) On n'a pas déterminé cette densité par la pesée directe, mais en remarquant que 1 vol. d'acide hydrobromique se composa de $\frac{1}{2}$ vol. de brôme gazeux et de $\frac{1}{2}$ vol. de gaz hydrogène.

	D'après l'expér.	Nomb. d'atom.		Par le calcul.
Chlorure d'arsenic	6,3006	D	$\frac{1}{2}$	6,25183
Iodure d'arsenic.....	16,1	M	$\frac{1}{2}$	15,64
Chlorure de mercure (D. M. calomel)	8,35	M	$\frac{1}{2}$	8,20
Chloride de mercure (sublimé)	9,8	M	$\frac{1}{2}$	9,42
Brômure de mercure	10,14	M	$\frac{1}{2}$	9,675
Brômide de mercure.....	12,16	M	$\frac{1}{2}$	12,373
Iodide de mercure.....	15,6—16,2	M	$\frac{1}{2}$	15,68
Sulfure de mercure (cinabre)..	5,51	M	$\frac{1}{3}$	5,39 (1)

Outre la densité de ces combinaisons, on a encore déterminé celle de plusieurs autres qui sont formées par des composés dont on peut connaître la densité ; de ce nombre sont celles du cyanogène : je ne parle point des combinaisons de l'éther et de l'hydrogène bicarboné, parce qu'on n'est point encore d'accord sur la manière dont il convient de concevoir leur formation.

	Par l'expérience.		Par le calcul.
Cyanogène	1,8064	G	1,81879
Acide hydrocyanique.....	0,9476	G	0,94379

Des densités de ces substances, il résulte qu'il se combine en volumes :

1 d'azote	avec	1 d'oxigène,	qui donnent	2 vol. d'oxide d'azote.
1 chlore		1 d'hydrogène,		2 acide hydrochlorique.
1 brôme		1 d'hydrogène,		2 acide hydrobrômique.
1 iode		1 d'hydrogène,		2 acide hydriodique.
1 cyanogène		1 d'hydrogène,		2 acide hydrocyanique.
1 cyanogène		1 chlore,		2 chlorure de cyanogène.
1 mercure		1 chlore,		1 chloride de mercure.
1 mercure		1 brôme,		1 brômide de mercure.

(1) BD signifie Berzélius et Dulong, B Berzélius, Bé Bérard, BA Biot et Arago, G Gay-Lussac, GT Gay-Lussac et Thenard, C Colin, R Rose, D Dumas, M Mitscherlich.

1 mercure	avec	1 iode,	qui donnent	1 iodide de mercure.
2 hydrogène		1 oxigène,		2 vapeur d'eau.
2 azote		1 oxigène,		2 oxidule d'azote.
2 mercure		1 chlore,		2 chlorure de mercure.
2 mercure		1 brôme,		2 brômure de mercure.
2 oxigène		1 azote,		2 acide hyponitrique.
1 azote		3 hydrogène,		2 ammoniaque.
1 arsenic		3 oxigène,		1 acide arsénieux.
1 soufre		3 chlore,		1 chlorure de soufre.
1 soufre		6 oxigène,		6 acide sulfureux.
1 soufre		6 hydrogène,		6 acide hydrosulfurique.
1 phosphore		6 hydrogène,		4 hydrogène phosphoré.
1 arsenic		6 hydrogène,		4 hydrogène arseniqué.
1 phosphore		6 chlore,		4 chlorure de phosphore.
1 arsenic		6 chlore,		4 chlorure d'arsenic.
1 arsenic		6 iode,		4 iodure d'arsenic.
1 soufre		6 mercure,		9 sulfure de mercure.
1 soufre		9 oxigène,		6 acide sulfurique.
1 phosphore		10 chlore,		6 chloride de phosphore.

Il résulte de la proportion dans laquelle le soufre s'unit aux autres substances, de la forme de cristallisation de ses combinaisons et de sa capacité pour la chaleur, que le nombre des atomes dans l'oxigène, le chlore, etc., est à celui des atomes dans le soufre comme 1 : 3, et que ce rapport est celui de 1 à 2 dans les acides sulfureux, sulfurique et hydrosulfurique, et dans le chlorure de soufre.

Au contraire, si l'on admet dans des volumes égaux de gaz simples le même nombre d'atomes, ce nombre, dans l'oxigène, le chlore, etc., serait à celui des acides sulfureux, sulfurique et hydrosulfurique et du chlorure de soufre comme 1 est à 6, et dans le sulfure de mercure, comme 1 est à 9. Comme on ne rencontre point ces relations dans les autres composés, et qu'elles sont trop

compliquées pour avoir la moindre vraisemblance, la conclusion que l'on peut tirer, d'après la densité des combinaisons du soufre, sur le nombre d'atomes de ce corps simple, s'accorde parfaitement avec celles que l'on peut tirer des rapports qui ont lieu entre les combinaisons du soufre, de leur forme de cristallisation et de leur capacité pour la chaleur. Ni le rapport de combinaison du phosphore et de l'arsenic, ni les propriétés, ni la forme de ces combinaisons, ne pourraient apprendre si le phosphore contient autant ou le double d'atomes que l'oxigène, le chlore, etc., sous le même volume ; il n'y a que la capacité qui pourrait faire penser que ce nombre est double. Si l'on veut l'admettre, alors le nombre d'atomes de l'oxigène, etc., est à celui des gaz hydrogène phosphoré et arsénié, à celui des chlorures d'arsenic et de phosphore, et de l'iodure d'arsenic, comme 2 : 1, par conséquent comme dans l'ammoniaque ; il est aussi à celui de l'acide arsénieux comme 1 : 1, et à celui du chloride de phosphore comme 3 : 1. Si l'on suppose le nombre d'atomes égal et non double, le premier rapport est comme 4 : 1, le second comme 2 : 1, le troisième comme 6 : 1. Ces rapports ne sont pas, il est vrai, aussi simples que les premiers, mais ils ne sont pas assez composés pour décider l'admission du nombre double.

Comme l'acide sélénieux et l'acide sulfureux contiennent des atomes égaux et entrent dans des combinaisons très différentes entre elles, il n'était pas sans intérêt de rechercher si la densité des deux acides gazeux ne présentait pas de différence. Je trouvai celle de l'acide sélénieux égale à 4,0, d'où il résulte qu'un vo-

lume d'acide sélénieux contient un volume d'oxigène comme l'acide sulfureux ; d'après cette donnée, la densité calculée est de 3,85.

Il est à remarquer que dans tous les métaux dont on connaît avec sûreté le nombre d'atomes relatif, il ne se présente aucun oxide métallique où l'on trouve quatre atomes de métal avec un atome d'oxigène, et les oxides métalliques, qui renferment un atome d'oxigène contre deux de métal, possèdent déjà les propriétés des sous-oxides. Il est très vraisemblable, d'après cela, que ce rapport se rencontre dans l'oxidule de mercure, et que celui-ci étant formé de 4 volumes d'oxigène et d'un volume de vapeur de mercure, cette vapeur ne renferme, à volume égal, que la moitié des atomes du gaz oxigène ; et c'est, en effet, ce qu'annonce la capacité de ces corps pour la chaleur.

Une autre question non moins importante est de savoir si l'on ne peut déduire le nombre des atomes de la densité de plusieurs composés chimiques ? Les combinaisons de l'étain et du titane avec le chlore, celles de l'antimoine avec le chlore, du silicium et du bore avec le chlore, et du silicium avec le bore, permettent de semblables observations.

La densité du chlorure d'étain gazeux est égale, d'après Dumas, à 9,1997 (d'après le calcul, à 8,934) ; celle du chlorure de titane à 6,836 (et à 6,555 par le calcul) ; il résulte de la composition de ces deux produits qu'il y a deux volumes de chlore dans un volume de chacun de ces gaz. Si un atome de titane ou d'étain est combiné à deux atomes de chlore, le rapport du nombre d'atomes de l'oxigène au nombre d'atomes de

ces combinaisons est le même que celui de 1 : 1 ; si un atome de titane ou d'étain est combiné avec 4 atomes de chlore, ce rapport est égal à celui de 2 à 1. La forme de cristallisation, et entre autres, celle du fer titané, engage à donner la préférence au second rapport; et d'ailleurs, les deux relations sont tellement simples, que l'une peut exister aussi bien que l'autre ; ainsi l'on ne peut rien décider par la densité du chlorure de titane et du chlorure d'étain.

J'ai trouvé que la densité du chlorure d'antimoine est égale à 7,8 ; le calcul donne 7,32. Il résulte de la composition de ce produit que 1 volume renferme 1 $\frac{1}{2}$ vol. de chlore ; c'est donc autant de chlore qu'un volume de chlorure de phosphore et de chlorure d'arsenic. Sa densité présente donc entre le phosphore, l'arsenic et l'antimoine l'analogie que l'on connaît à leurs autres combinaisons.

D'après les expériences de M. Dumas, la densité du chlorure de bore est égale à 3,942 (4,035 par le calcul); celle du fluorure de bore est égale à 2,312 (2,308 par le calcul); il résulte de leur composition que 1 volume de chlorure de bore renferme 1 $\frac{1}{2}$ vol. de chlore, et si le fluor et le chlore ont le même nombre d'atomes, 1 vol. de fluorure de bore contient 1 $\frac{1}{2}$ vol. de fluor et la même quantité de bore que le chlorure. Ainsi le bore se placerait avec le phosphore, l'arsenic et l'oxide d'antimoine; c'est d'ailleurs ce qu'indique d'une manière particulière la grande ressemblance que l'acide arsénieux, l'oxide d'antimoine et l'acide borique nous offrent dans leurs combinaisons, par exemple avec les acides tartrique et paratartrique (*Weinsauren*).

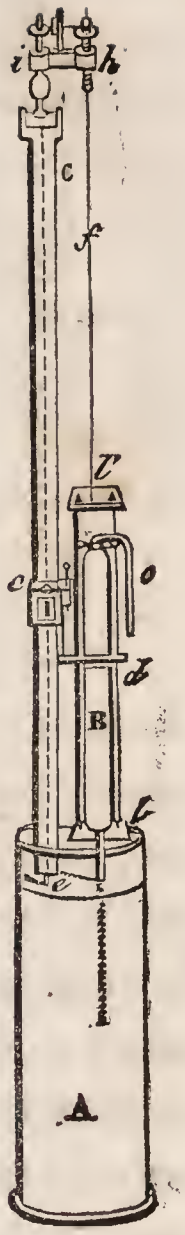
M. Dumas a trouvé que la densité du chlorure de silicium était égale à 3,600; le calcul donne 3,598; on déduit de sa composition que 1 volume de ce composé renferme 2 volumes de chlore. Si un atome de silicium y est combiné à 6 atomes de chlore, le rapport du nombre d'atomes du gaz oxigène à celui de ces combinaisons est le même que celui de 3 à 1; s'il y a 4 atomes de chlore, le rapport sera de 2 à 1. Il est très vraisemblable, d'après la proportion dans laquelle l'acide silicique se combine à d'autres substances, qu'il renferme 3 atomes d'oxigène et que la combinaison du chlore avec le silicium qui leur correspond contient 6 atomes de chlore. Dans ces relations qu'on vient d'exposer et qui sont toutes aussi simples les unes que les autres, la densité ne pourrait rien décider.

Sur l'usage du thermomètre à air.

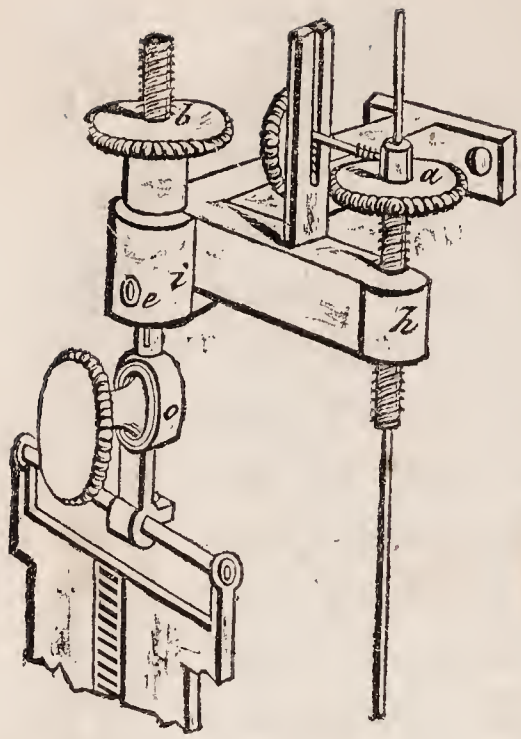
J'ai fait usage du thermomètre à mercure pour apprécier les températures au-dessous de 270°. De 270 à 700°, je me suis servi de la dilatation de l'air; et pour cela, j'ai fait subir au thermomètre à air quelques modifications au moyen desquelles il m'a été permis de déterminer la température de l'air avec autant d'exactitude qu'avec le thermomètre à mercure ordinaire.

On se sert pour cela d'un tube de verre C d'un pied de longueur sur $\frac{7}{8}$ de pouce de diamètre; le tube doit être assez épais pour peser 75 grammes. Dans ce tube il entre environ 1500 grammes de mercure. Aux deux extrémités du tube, on soude deux larges tubes thermométriques A et B chacun de 8 pouces de long environ. Un pareil tube peut contenir 2 grammes de mercure, de sorte que la capacité du gros tube est à celle de l'un des

tubes étroits comme 1 : 750. On étire les deux extrémités de l'appareil et l'on peut pour cela gonfler légèrement le canal. Cela fait, on partage le tube, d'après sa capacité, en deux parties égales. On marque le milieu par un trait circulaire que l'on grave sur le verre au moyen de l'acide hydrofluorique. Cette division en deux parties se fait au moyen d'une colonne de mercure que l'on fait monter dans le tube avec une pompe à main, jusqu'à ce qu'elle remplisse un peu plus de la moitié du tube; puis, en le renversant et laissant échapper du métal jusqu'à ce que sa surface dans le tube placé perpendiculairement se trouve au même point lorsqu'on le retournera. Afin de pouvoir placer commodément le tube dans l'appareil dont il doit donner la température, on courbe l'un des tubes étroits B. On le remplit d'air sec en mettant les extrémités A et B en communication, l'une avec un tube de chlorure de calcium, l'autre avec une pompe à main, et l'on fait passer de l'air sec au travers lentement et long-temps : on ferme l'extrémité B au chalumeau tout près de sa pointe, pendant qu'elle est encore en communication avec le chlorure de calcium. Lorsque ce tube a acquis dans l'appareil que je vais décrire la température que l'on veut déterminer, on fond de même la pointe du tube A avec le chalumeau, et l'on note de suite la hauteur du baromètre. On brise la pointe A sous le mercure, dans le vase A, ce qui se fait sans peine lorsque la pointe est assez effilée. On suspend alors le tube dans une position perpendiculaire



dans un appareil dont la partie inférieure est formée d'une petite planche *l* percée d'un trou échancré de côté; on le fixe solidement par le haut avec de la ficelle. Les légères tringles qui réunissent les planches *l*, *l'* et la tringle *f* sont faites de fil de fer. La tringle *f* passe librement à travers la vis *h*, de façon que l'on puisse l'élever ou la baisser rapidement. La douille épaisse *a* est également libre sur la tringle *f*; la vis *c* traverse perpendiculairement ses parois, de sorte que lorsqu'on la serre, la tringle se trouve fixée dans la douille. On a le moyen de suspension le plus exact avec la vis *h* à l'aide de laquelle on peut élever ou abaisser la virole *a* qui repose librement sur la tête de cette vis, sans la faire tourner. Au moyen de cet arrangement, on place le tube assez haut pour que le mercure qui y est entré aille exactement jusqu'au trait; ce qui a lieu dès que le trait coupe la surface du mercure. On lit la hauteur du mercure sur une échelle qui se termine en pointe. L'échelle est suspendue par deux charnières qui peuvent se mouvoir perpendiculairement l'une à l'autre; de cette manière l'échelle prend par son propre poids la position verticale. A la charnière *o* on a adapté une vis que l'on peut dévisser pour l'enlever. De cette charnière part une tige portant un pas de vis dans sa partie supérieure qui traverse la virole *i*; cette tige est percée d'une fente longitudinale à laquelle correspond une goupille *e* placée dans la virole. On peut ainsi au moyen de la tête de



vis *b* qui porte un écrou reposant librement sur la virole *i*, élever ou baisser l'échelle sans lui donner un mouvement de rotation. L'échelle est munie d'un vernier fixé au moyen d'une vis; afin de pouvoir arriver avec l'échelle jusqu'à la surface du mercure, le vernier a dû être muni d'une pièce formée d'une lame mince courbée à angle droit et dont le biseau, dans la figure précédente, est placé en *d*. La pointe *e* est munie d'une vis micrométrique placée de façon que lorsque cette pointe et le biseau de l'index sont tous les deux en contact avec le mercure, le vernier marque 90 millimètres. On peut lire directement $\frac{1}{20}$ de millimètre sur l'échelle, et apprécier $\frac{1}{100}$ de millimètre. Dans la lecture de la hauteur, il faut avoir soin d'attendre que tout l'appareil ait pris une température égale; il faut y faire bien attention, parce que l'appareil B a été chauffé par la chaleur de la main pendant qu'on l'a suspendu. On note ensuite la température et la hauteur du baromètre. Le mieux est de placer le baromètre à côté de l'appareil, afin que l'échelle et la colonne de mercure prennent sa température. Par cette manière d'opérer, on n'a point à faire de correction de la température de l'échelle et de la colonne de mercure. On évite la parallaxe, en ayant soin de voir dans un même plan l'arête de l'index, la surface du mercure et le trait circulaire tracé sur le tube.

On trouve la dilatation que l'air a éprouvée dans le

tube par l'espace qu'occupe l'air qui y reste placé sous la même pression que celle à laquelle on a produit l'échauffement. On trouve, par l'expérience, que le résidu d'air occupe la moitié de la capacité du thermomètre, et que cette moitié se trouve sous la pression d'une colonne de mercure qui pour la hauteur mesurée est moindre que la hauteur barométrique. Par exemple, la hauteur du baromètre était de 762 millimètres, celle de la colonne de mercure dans le tube de 242 millimètres; donc l'air, par l'élévation de la température a été dilaté de :

$$\frac{762}{762,00 - 242,00}\,2 = 2,9308.$$

Si l'on veut savoir maintenant (et cela est indispensable pour cette expérience) de quelle quantité l'air à 0° s'est dilaté par l'élévation de la température, il faut encore faire entrer en compte la dilatation produite par la température à laquelle on opère; et comme cette dilatation a lieu dans du verre, et que le verre s'est dilaté en même temps de $\frac{1}{38700}$, il faut faire entrer dans le calcul, non pas 0,00375, mais bien 0,00372. Ainsi la température étant de 15°, l'air s'est dilaté à partir de 0°, de $2,9308\,(1 + 15.\,0,00372) = 3,09433$. Si, dans cette opération la hauteur du baromètre était différente de celle qui existait au moment où l'on a fermé le tube, il faut encore en tenir compte; on peut s'éviter facilement ce soin en observant la dilatation de l'air tout aussitôt après le refroidissement de l'appareil.

Ainsi, d'après cette expérience, l'espace qu'occupait l'air atmosphérique au moment de la clôture de l'appareil était à celui qu'il occupait à 0°, comme le nom-

bre 3,09433 est à l'unité. Ou bien, le poids de l'air contenu dans le vase au moment où on l'a fermé, est au poids de l'air qu'il contenait à 0°, comme 1 : 3,0943 (1).

Puisque la dilatation du verre, pour chaque degré de 0° à 100°, s'élève à 0,002548, et, de 0° à 300°, à 0,000030325, on peut prendre, sans commettre d'erreur sensible, le nombre 0,00003479 pour la dilatation de 0° à 600°. De la dilatation de l'air, on déduit que la température était de :

$$564^\circ \left(= \frac{3,0944 - 1}{0,00375 - 0,00003497}\right).$$

Après avoir brisé pareillement l'autre pointe, on laisse le mercure s'écouler hors du tube, on purifie parfaitement celui-ci au moyen d'acide nitrique, et on le remplit de nouveau d'air sec par le moyen que j'ai indiqué. Un tube semblable peut servir à un grand nombre d'expériences. A la fin de chacune d'elles, on peut s'assurer si le trait est encore exactement placé dans le milieu de la capacité; s'il en est autrement, on détermine le rapport de la partie du tube pleine d'air à sa capacité entière,

---

(1) On peut représenter le calcul précédent par la formule suivante :

$$\frac{a}{b} = 2\,\frac{p}{p-d}\,(1 + 0,00372\,t)\,\frac{p''}{p'}.$$

a = le poids de l'air dans le tube à 0°, b le poids de l'air que contenait le tube échauffé, d la hauteur du mercure dans le thermomètre à air, p la hauteur du baromètre, p' cette hauteur corrigée dans l'observation de la hauteur du mercure dans le tube, p'' la hauteur du baromètre corrigée au moment de la clôture du tube.

en pesant le mercure qui entre en plus dans la plus grande des deux parties.

Détermination du poids du gaz chauffé.

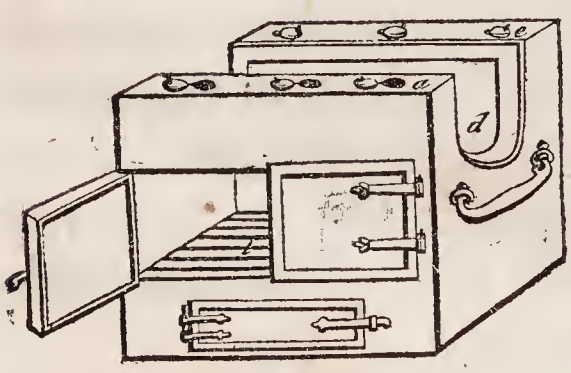
Pour remplir un espace déterminé d'un gaz porté à une haute température, je me suis servi de la méthode que M. Dumas a employée avec tant de succès et qui l'a conduit à tant de beaux résultats. On sait qu'elle consiste à mettre dans un matras la substance volatile en assez grand excès pour que sa vapeur occupe un espace beaucoup plus étendu que la capacité du vase, à étirer ensuite le col du matras en une pointe déliée, à le chauffer dans un bain d'alliage fusible, puis fermer la pointe, dès que le matras a supporté une température plus élevée que celle de l'ébullition de la substance.

L'emploi du bain de métal n'est pas toujours praticable, parce que le point d'ébullition de certaines substances est si élevé que le tube s'écraserait avant qu'on n'y fût parvenu; au-dessus de 300° surtout, on ne peut plus employer commodément le bain de métal; aussi, je vais décrire quelques procédés que j'ai mis en usage pour les températures plus élevées que 300°, puis pour celles de 100 à 300°, et enfin à 100°.

Pour les substances qu'il fallait chauffer jusqu'à la chaleur rouge, je me suis servi d'un tube de même grandeur que le tube thermométrique. Je l'ai d'abord parfaitement desséché en mettant l'extrémité *c* en communication avec un tube à chlorure de calcium, l'extrémité A avec une petite pompe à main, et faisant ainsi passer de l'air sec pendant long-temps dans son inté-

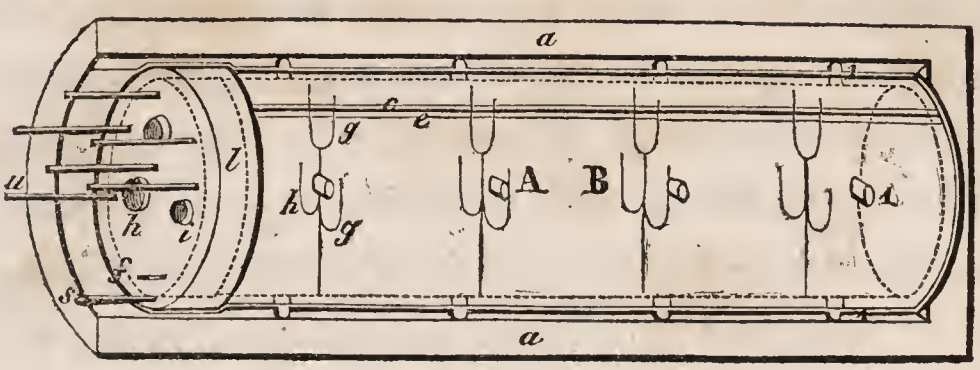
rieur. On a ensuite soufflé le tube au point *e*, et versé dedans la substance qui avait été préalablement chauffée pour la priver entièrement d'eau; on en mit un excès assez grand pour qu'à la fin de l'opération, ce qui en resta comme gaz dans l'appareil fût à peu près la 30e partie de ce qu'on avait employé.

On a placé le tube et le thermomètre à air l'un à côté de l'autre dans un appareil où ils pussent autant que possible être portés à la même température. On y parvient au moyen d'un cylindre de fer épais, fermé à l'une de ses extrémités avec un fond épais, que l'on place dans un fourneau à air dont on peut régler la température avec des ardoises ou des pierres que l'on met sur le feu, de sorte que le cylindre soit fortement rougi dans tous ses points et d'une manière égale; il faut que ses parois aient au moins un pouce d'épaisseur.



Dans ce cylindre on place l'appareil où se trouvent les tubes; ce dernier se compose de deux cylindres fermés devant et derrière, et dont l'un entre dans l'autre; aux parois du cylindre extérieur sont fixées des tiges de cuivre en plusieurs endroits, afin de l'isoler entièrement du cylindre de fer et du cylindre intérieur, et que l'air puisse circuler librement tout autour de lui. Dans l'un des cylindres sont disposées quatre tiges auxquelles sont fixés des crochets recourbés *gh* destinés à recevoir le thermomètre à air et le tube de

verre avec la substance qu'il renferme : on ferme l'ou-



verture supérieure du cylindre intérieur avec le couvercle *e* et l'ouverture postérieure avec le couvercle *l*; à ces couvercles se trouvent des ouvertures pour les extrémités des tubes de verre. On place alors le cylindre B dans le cylindre intérieur A, et on le ferme également avec les couvercles *c* et *l*. L'ouverture *h* est un peu plus grande que l'ouverture *i*, à cause de l'extrémité A du tube B; l'ouverture *i* est précisément de la même dimension que l'extrémité A du thermomètre à air. Pour arrêter le courant d'air, on peut les diminuer avec un registre; le couvercle *l* est encore garni de quelques tringles de fer sur lesquelles on place des charbons.

C'est lorsque le cylindre de fer est porté à une chaleur rouge faible et égale que l'on y introduit l'appareil ; sous la tige *s* on fixe une grille sur laquelle on met des charbons de manière à ce que le tube de verre en soit entouré jusqu'en *o*; on fait la même chose sur les tiges *a*. Lorsque la substance commence à se volatiliser, la plus grande partie de l'air atmosphérique commence par se dégager, et les vapeurs qui se développent finissent par l'expulser en entier. Les vapeurs se condensent si complètement à l'extrémité A que l'on peut tenir froide,

qu'en opérant, par exemple, sur l'arsenic, il ne s'en répand pas la moindre odeur dans le laboratoire. Lorsque le dégagement de vapeur a cessé, on fond rapidement les extrémités du thermomètre et du tube au point *o*. On ôte les charbons de la grille, et avec un crochet que l'on fait entrer dans le trou de la tige *s* on retire l'appareil du fourneau en mettant dessous une feuille de tôle sur laquelle on le laisse refroidir.

Lorsqu'on opère sur une substance qui se volatilise à une haute température, il est très facile de condenser toute la matière que renferme le tube, dans la partie *o* de son extrémité antérieure, après que l'on a fermé cette extrémité. En effet, dès qu'on a ôté les charbons qui l'entouraient, le gaz se condense instantanément dans cet endroit, et le reste du tube qui est encore chaud lui en fournit de nouveau qui vient également s'y condenser. On peut refroidir la pointe *t* avec de l'eau, et de cette manière y condenser tout le gaz, tandis que le corps du tube est encore à 500°. En négligeant la quantité d'air qui reste dans le vase, et qui, ainsi que je vais le faire voir, s'élève au plus à 1 $\frac{1}{2}$ centième, en brisant la pointe, la pesant, la faisant rougir et la pesant de nouveau, la différence de ces deux pesées donnera le poids du gaz que renfermait le tube.

Il faut remarquer que le thermomètre à air et le tube de verre sont de grandeur et d'épaisseur égales, qu'ils sont placés l'un près de l'autre, qu'ils sont échauffés par de l'air chaud qui circule autour d'eux, que cet air reçoit sa température des caisses de cuivre intérieures, qui sont chauffées à leur tour par de l'air qui circule autour d'elles, que la même chose a lieu pour le cylindre

extérieur A, pour lequel l'air est chauffé par le grand cylindre de fer qui est un réservoir de chaleur, et que par conséquent les deux tubes ont une température tellement égale que, si l'on emploie deux thermomètres, ils indiquent le même degré. On peut en placer un second sur le crochet *g*, mais je me suis assuré qu'il était inutile.

Le thermomètre indique aussi, comme je l'ai déjà dit, dans quel rapport sont le poids de l'air contenu dans le thermomètre à 0°, et celui de l'air qui s'y trouvait au moment où on l'a fermé. Pour pouvoir calculer la pression barométrique dans ce moment, il faut observer le baromètre aussitôt que l'on ferme l'instrument.

On pèse le tube avec ce qu'il renferme, après l'avoir nettoyé avec soin, et l'on note la température de la balance et la pression. On brise avec précaution sous de l'eau bien bouillie la pointe étirée *e*; il est resté ordinairement une quantité d'air égale à $\frac{1}{3}$ pour cent de la capacité du tube. On la détermine en pesant le tube avec l'eau qui y est entrée, puis le pesant de nouveau après avoir remplacé cet air par de l'eau. On pèse le tube entièrement rempli d'eau et avec la pointe brisée, on laisse écouler l'eau, on le nettoie pour qu'il n'y reste rien de la substance, on le sèche bien, on le remplit d'air sec et l'on détermine le poids du tube et des morceaux brisés.

Je vais prendre pour exemple des calculs la recherche de la densité de l'arsenic.

Pression corrigée (1) au moment de la fermeture

---

(1) La colonne de mercure et l'échelle sont calculées pour 0°.

754^{mm},50. Poids du tube avec l'arsenic, 55,417 grm. à 754^{mm},50 B. corr. et à 9° T.

Le tube plein d'eau=164,7 grm., temp. de l'eau, 12°.

Poids de l'eau qui a remplacé le résidu d'air, 0,4 gr. (12°) = 0,4 cent. cub.

Le tube plein d'air pesait 55,1065 grm. Pour avoir la capacité du tube, il faut retrancher le poids du tube plein d'air sec, et au nombre obtenu ajouter le poids de l'air contenu dans le tube, que l'on a retranché de trop.

Tube avec eau.....	164,70
Tube avec air	55,11
	109,59
L'air	0,14
	109,73

Il faut encore retrancher de ce nombre l'excès du poids de l'arsenic qui reste dans le tube et dont la densité s'élève à 5,96, sur celui de l'eau dont il occupe la place; c'est 0,35. Par conséquent l'eau qui, à 7° $\frac{1}{2}$, entre dans le tube, pèse 109,38; maintenant le poids de l'eau à 4°,1 est à celui de l'air à 0° et sous la pression de 760 millim. comme 1 : 769,8.

Pour déduire le poids de l'air du poids de l'eau, il faudrait tenir compte de la dilatation de l'eau, mais comme il faudrait aussi avoir égard à celle du verre de 4°,1 jusqu'à 12°, les nombres qu'on a trouvés n'en éprouvent pas d'altération; si la température de l'eau

---

et mon baromètre a été comparé avec le baromètre normal de M. Poggendorff.

était plus haute que 12°, il ne faudrait pas négliger la correction.

Par conséquent l'air, qui à 0° et à 760 millim. bar., peut être contenu dans le vase, pèse $\frac{109,73}{769,8}$ g. = 0,1425 g. Le tube avait été fermé à la pression de $754^{mm},50$; l'air qu'il renferme sous cette pression pèse donc

$$\frac{754,50.0,1425}{760} \text{ grm.} = 0,1416 \text{ grm.}$$

Au moyen du thermomètre à air, on a trouvé que le poids de l'air que renferme le tube au moment où on le ferme, est au poids de l'air que contient le tube à 0° et à la même pression qui existait au moment de la fermeture, comme 1 : 3,355. Par conséquent, l'air qui est entré dans le tube à la température élevée dont on a fait usage, pèse

$$\frac{0,1416}{3,355} \text{ grm.} = 0,0422 \text{ grm.}$$

Le tube avec l'arsenic a été pesé dans l'air à 0° et à la pression corrigée de $754^{mm},50$. Si l'on veut déterminer le poids de la substance qu'il renferme, il faut en retrancher le poids du tube rempli d'air, et ajouter le poids de l'air qui remplissait le tube à cette température et à cette pression comme si on l'avait pesé avec la substance. Nous avons déjà calculé qu'à $754^{mm},50$ bar. et à 0°, ce poids s'élève à 0,1416 grm., donc, à 9°, ce sera

$$\frac{0,1416}{1 + 0,00372.9} = 0,1370 \text{ grm.}$$

Donc l'arsenic renfermé dans le tube au moment de

la fermeture s'élève en poids à 55,417 — 55, 1065 + 0,1370 = 0,4475.

Comme le poids de l'air qui entre dans le tube lorsqu'on l'a fermé est de 0,4222, on a la proportion

$$0{,}0422 : 0{,}4475 :: 1 : 10{,}6.$$

Comme il était resté un peu d'air dans le tube, ce nombre représente la densité d'un mélange d'air et d'arsenic gazeux. L'eau qui a pris la place du résidu d'air pesait 0,4 ; donc cet air occupait $\frac{0{,}40}{09{,}39} = 0{,}37$ pour cent de la capacité du tube à 12°, ou bien 0,35 pour cent à 0°, ce qui, à la température où le tube de verre a été fermé représente 1,17 centièmes (= 0,35. 3,355) de la capacité du tube. Si l'on tient compte de cet air, la densité de l'arsenic gazeux est égale à :

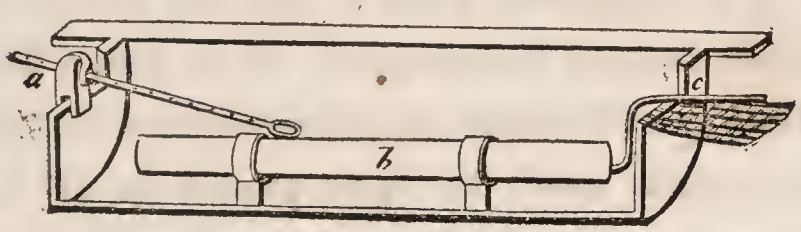
$$\frac{(10{,}6.100) - 1{,}17}{98{,}83} = 10{,}71.$$

Une seconde expérience a donné 10,60 pour la densité de l'arsenic gazeux.

Bien qu'à une température inférieure à 300° on pût obtenir des résultats exacts, j'ai commencé par me servir du bain métallique que j'ai souvent ensuite remplacé avec beaucoup d'avantage par un bain de chlorure de zinc en dissolution. Dans les températures au-dessus de 110°, j'ai donné la préférence à ce bain entre tous les autres. C'est M. Soltmann qui m'a suggéré l'idée de l'employer. Cette dissolution ne se solidifie jamais à de hautes températures ; on peut les élever jusqu'à la volatilisation du sel de zinc qui a lieu à une chaleur rouge. La température s'élève beaucoup moins vite que dans le bain

métallique, comme pour l'élévation de la température il faut qu'il se volatilise une certaine quantité d'eau, on peut gouverner beaucoup plus sûrement l'opération. Outre cela, comme cette dissolution est beaucoup moins dense que le bain métallique, il est beaucoup plus facile d'y fixer les appareils.

Pour le bain métallique, on s'est servi d'un vase de fonte de 17 pouces de long sur 6 de large et autant de hauteur; la forme en est décrite dans une figure ci-jointe: il se place dans un fourneau, et porte une entaille

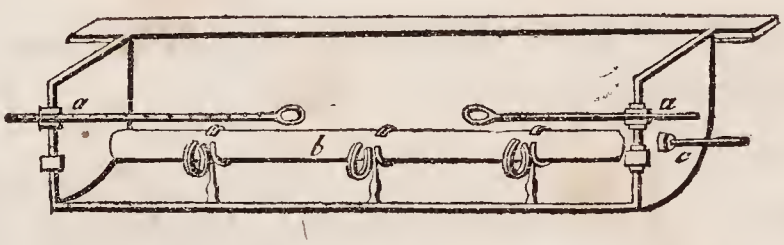


à chacune de ses extrémités. Dans ce vase sont disposées deux tiges courtes, et sur ces tiges sont fixés deux larges anneaux ouverts par en haut et se fermant à charnières afin qu'avec du fil de fer mince on puisse réunir solidement leurs deux parties et y bien fixer le tube. On coude l'extrémité *c* du tube et l'on place dessous une grille destinée à soutenir des charbons. On fixe de même le thermomètre avec solidité. On verse alors dans le vase de fonte chauffé d'avance l'alliage liquide composé de 8 parties de bismuth, de 5 parties de plomb et 3 parties d'étain; cette opération se fait très lentement. Ensuite on élève peu à peu la température; pour avoir dans le bain une température moyenne bien égale, on le brasse avec un instrument que représente la figure ci-jointe (1).

(1) L'expérience se fait du reste comme dans le bain d'air chaud.

Au fond du vase de fonte et dans sa partie postérieure, est percé un trou destiné à laisser écouler le métal lorsqu'on veut mettre fin à l'expérience. On peut nettoyer le tube de verre presqu'en entier avec un pinceau pendant que le métal est encore en fusion. On l'enveloppe ensuite dans du papier brouillard que l'on imprègne d'acide nitrique concentré; après avoir laissé agir l'acide pendant quelque temps, on peut finir de le nettoyer entièrement avec de l'eau.

Pour le bain-marie, pour le bain de sel marin ou de chlorure de zinc en dissolution, on se sert d'un vase de cuivre analogue. Comme on peut employer des bouchons de liége jusqu'à 200°, les deux parois de devant et de derrière sont munies de bouchons pour tenir des thermomètres. Le tube long et étroit qui a été soudé au large tube *b*, traverse également un bouchon de liége *c*.



Lorsqu'on emploie la dissolution de zinc, il faut, pour tenir en mouvement le liquide, se servir d'un agitateur formé d'une lame de cuivre découpée; on procède, du reste, comme dans l'expérience déjà rapportée.

Détermination de la densité de diverses substances gazeuses.

Brôme.

Pression barométrique corrigée au moment de la fermeture.....	$753^{mm},80$
Témpérat. de l'eau bouillante à $753^{mm},80$ =	$99^{o}, \frac{3}{4}$
Le tube avec le brôme pesait, à la pression corrigée de 752,6 et la tempér. de $15^{o},5$	$74^{gr},89$
Le tube plein d'air sec.....	73 ,679
Le tube avec l'eau à 12°.....	381 ,95
Résidu d'air.....	$6^{cc},9$
Densité... 5,54	

Le gaz brôme a commencé à se dégager lorsque la température de l'eau a été portée à 62°.

Soufre.

Pression corrigée au moment de la fermeture.	$762^{mm},80$
Hauteur du mercure dans le thermomètre à air à $764^{mm},8$ B et $18^{o},5$ T.....	195 ,5
Le poids de l'air échauffé est à celui de l'air à zéro comme	1 : 2,870
Le tube avec le soufre pesait à $763^{mm},21$ B corrigé et 8° T.....	$43^{gr},352$
Le tube contenant le soufre et l'eau à 16° pesait.....	185 ,00
Le tube avec l'air sec.....	43 ,091
Résidu d'air.....	$0^{cc},5$
Densité... 6,90	

Le gaz soufre a été complétement condensé dans le petit tube, et on a ainsi déterminé encore le poids du soufre; on a trouvé 0,4385 grm.

Phosphore.

Hauteur du baromètre corrigée au moment de la fermeture.....	759^{mm},94
Hauteur du mercure dans le thermomètre à 761^{mm},1 B et 20° T.....	203 ,5
Mercure contenu dans le thermom. à air.	1621^{g}
Dans sa partie remplie d'air.....	806
L'air chaud est donc à l'air à 0° comme..	1 : 2,935
Le tube avec le phosphore pesait à la pression corrigée de 759^{mm},94 et la température de 19°.....	62^{gr},3265
Le tube plein d'air sec.....	62 ,1995
Le tube plein d'eau.....	219 ,65
Résidu d'air.....	0 ,30

Densité... 4 ,58

Une seconde expérience a donné 4,60.

Arsenic.

Première expérience :

Hauteur du baromètre corrigée au moment de la fermeture du tube de verre.....	754^{mm},50
Hauteur du mercure dans le thermomètre à air à la pression de 755^{mm},8 et 15° T..	339 ,50
Mercure contenu dans le thermomètre à air	1344^{gr}
Dans sa partie remplie d'air.....	768 ,2

Le poids de l'air échauffé est à celui de l'air à 0° comme..... 1 : 3,355
Le tube avec l'arsenic pesait à 754^{mm},5 B corrigé et à 9° T..... 55 ,417
Le tube avec l'eau à 12° et l'arsenic..... 164 ,7
Le tube avec l'air sec..... 55 ,1065
Résidu d'air..... 0,4

Densité de la vapeur d'arsenic.... 10,71

Seconde expérience..... 10,60 (1)

Vapeur de mercure.

Densité 7,03

Deux autres analyses ont donné également le même nombre :

Acide hyponitrique.

Première expérience; densité... 1,72
Deuxième 1,71

Toutes les expériences sur l'acide nitrique aqueux, soit à une, soit à quatre proportions d'eau ont mal réussi : on a eu chaque fois des vapeurs rutilantes.

Acide sulfurique anhydre.

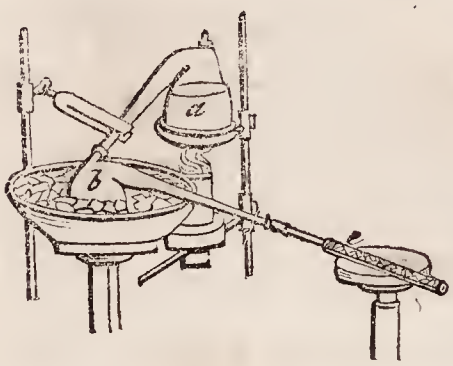
Densité 3,0

Lorsqu'on a déterminé la densité de l'acide sulfurique anhydre, on a précipité par le chlorure de barium l'acide contenu dans le tube; on a obtenu 1,180 de sulfate de baryte, qui renferment 0,409 d'acide; c'est la

(1) Maintenant que l'on connaît par quelques exemples précédens la marche que l'on a suivie dans le calcul des densités, nous n'en donnons plus que le chiffre.

même quantité que l'on a trouvée en pesant le tube; c'est en même temps une preuve que la substance volatile que l'on obtient de l'acide sulfurique fumant est de l'acide sulfurique anhydre.

Trois autres expériences ont donné exactement le même résultat, savoir, les nombres 3,01, 3,0 et 3,03.



On a distillé l'acide sulfurique anhydre à l'aide d'une douce chaleur, et on l'a condensé dans une autre cornue placée au milieu de glace et remplie d'abord d'air bien sec; pendant la distillation, le col de cette cornue était en communication avec un tube à chlorure de calcium *e*, et le col de la cornue *a* était assez effilé pour entrer dans le tube de l'appareil *b* que l'on avait eu soin de prendre assez large pour cette opération. En répétant l'expérience, on a fait passer dans l'appareil l'excès d'acide sulfurique qu'on avait dû chasser dans la première. Les appareils ont été remplis d'air préalablement desséché sur du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique.

On n'a pas réussi à déterminer la densité de l'acide sulfurique hydraté, parce que ses vapeurs attaquaient et décomposaient le verre. Dans le tube étroit par lequel l'acide se dégage, le verre était devenu tout cristallin comme de la porcelaine de Réaumur.

Chlorure de phosphore solide.

Densité 4,85

Une seconde expérience a donné un résultat très approché de celui-ci.

On a traité le chlorure de phosphore comme l'acide sulfurique. Lorsque le bain métallique eut atteint 184°, il commença à sortir du tube sous forme gazeuse. On n'a pu remarquer qu'il se fût liquéfié dans le tube. Mais après la fermeture de la pointe et le refroidissement, la vapeur se condensa en un liquide qui se solidifia tout aussitôt. Le point d'ébullition et celui de fusion de ce corps sont donc très rapprochés.

Acide arsénieux.

Densité..... 13,85

Une seconde expérience a donné à peu près le même résultat.

Iodure d'arsenic.

Densité 16,1

On l'a préparé en fondant de l'arsenic avec de l'iode, et rectifiant le produit par la distillation; alors il se volatilisa une seconde fois sans laisser de résidu.

Chlorure de mercure (calomel).

Densité 8,35

Chloride de mercure.

Densité 9,8

Brômure de mercure.

Densité..... 10,11

Brômide de mercure.

Densité 12,16

Le brômide s'était condensé en entier dans la pointe du tube, de sorte qu'on n'a eu qu'à en prendre le poids.

Iodide de mercure.

Densité 16,2

On l'a pesé directement comme le précédent.

Sulfure de mercure (cinabre).

Densité 5,95

En pesant directement le sulfure qui s'était en entier condensé dans la pointe on a trouvé 5,506 pour la densité. Ces deux résultats ne s'accordant pas et donnant un rapport d'atomes inaccoutumé, on a fait une seconde expérience avec deux thermomètres à air. La pesée dans le tube donna 5,99 pour densité; en pesant le sulfure de mercure lui-même, on trouva 5,68. Pour tenir compte de la décomposition du verre on évapora l'eau qui remplissait le tube, on eut 0,016 de résidu qu'on reconnut pour de la silice, du sulfure de potassium et du sulfate de potasse. Ainsi une petite quantité de cinabre s'était volatilisée avant le reste du sulfure.

Acide sélénieux.

Densité 4,03

On a pesé l'acide condensé dans la pointe, on a obtenu 0,2055; on en déduit 4,00 pour la densité. Dans ces expériences, on n'a pas déterminé le résidu d'air, afin de pouvoir peser le sélénium; mais, à cause de la grande quantité d'acide sélénieux qu'on a employée, ce résidu ne pouvait pas s'élever à plus de 0,5 c. c.

La densité du chlorure d'antimoine. = 7,8.

J'ai fait de vains efforts pour déterminer la densité du

chloride d'antimoine gazeux ; ce chloride, combinaison de chlore et d'antimoine, correspondant à l'acide antimonique, se décompose par l'ébullition en chlorure d'antimoine et en chlore, et du chloride d'antimoine passe avec du chlore. Je me suis procuré du chloride d'antimoine en faisant passer du chlore sur de l'antimoine, de manière que la combinaison formée passait dans un récipient avec l'excès de chlore. Le liquide que j'obtins bouillait à 25° ; ce ne fut qu'à 140° que passa la première goutte de liquide et après qu'il se fût dégagé une grande quantité de chlore gazeux. Je continuai la distillation jusqu'à ce que la température dans la cornue se fût élevée à 200°; en se refroidissant, le résidu se solidifia, et après qu'on l'eût décomposé par l'eau et l'ammoniaque, l'oxide d'antimoine qui s'était produit donna avec du tartre des cristaux d'émétique. En distillant de nouveau le chloride d'antimoine obtenu par distillation, il se fit un grand dégagement de chlore, il passa du chloride d'antimoine et il resta dans la cornue du chlorure de ce métal. Je chauffai alors le chloride qui avait passé, dans une cornue à long col, afin que ce qui se condensait dans cette partie du vase pût retomber. Par ce procédé, je finis par décomposer, après une ébullition assez longue, tout le chloride en chlore et chlorure d'antimoine. Le chloride d'antimoine ne se forme pas, s'il peut se produire en même temps du chlorure de soufre, parce que le pouvoir dissolvant réciproque du chlorure de soufre et du chlorure d'antimoine à une haute température, détruit la faible affinité du chlore pour le chlorure d'antimoine. C'est pour cette raison que, suivant l'observation de M. H. Rose, on n'obtient pas de chloride d'antimoine

en faisant passer du chlore sur du sulfure d'antimoine. Bien que le chloride d'antimoine que M. Rose a le premier observé et analysé se décompose avec tant de facilité, je ne pense pas cependant qu'on puisse s'autoriser de cette circonstance pour le regarder comme une dissolution de chlore et de chlorure d'antimoine, car on rencontre fréquemment des composés aussi peu stables ; et, sans contredit, nous sommes autorisés, d'après les propriétés du chloride d'antimoine, à regarder le chlorure de soufre, correspondant à l'acide hyposulfureux, que MM. Dumas et H. Rose ont analysé, à le regarder, dis-je, aussi comme une combinaison particulière de chlore et de soufre.

Remarques.

Toutes les expériences dans lesquelles on a déterminé le poids de la substance restant dans le tube, en le pesant avec cette substance et ensuite plein d'air, ont donné une densité trop forte. La densité doit déjà par elle-même être trouvée trop forte ; quand on n'élève la température que très lentement, celle du bain est nécessairement plus élevée que celle de l'intérieur du tube de quelques degrés. Dans la volatilisation de la matière, la différence devient si notable, à cause de la chaleur qui est absorbée pendant ce phénomène, que j'ai remarqué encore un dégagement de vapeurs après que la température du bain s'était élevée de 10° au-dessus du point d'ébullition de la matière. Cette circonstance se présente surtout lorsqu'on opère sur des substances demi-solides ; à 90° j'ai encore remarqué de l'acide sul-

furique solide dans le tube, bien qu'il se fût écoulé un quart d'heure depuis le moment où le bain marquait le point d'ébullition de l'acide, jusqu'à celui où il eut atteint 90°. Si l'on emploie pour bain un liquide qui bout à une température déterminée, on évite presque complètement cette erreur, en tenant long-temps le liquide à cette température ; elle est cependant inévitable dans le bain d'air ou le bain métallique, parce que dans tous les cas la chaleur s'élèvera assez rapidement pour augmenter de 2° par 5 minutes. Il y a encore une autre raison pour que le chiffre de la densité soit forcé ; c'est qu'il se présente une exception à la loi de la dilatation des gaz dans les substances gazeuses, près du point auquel elles se condensent. Ces causes, dans les circonstances les plus défavorables, si l'on emploie les précautions nécessaires, peuvent donner une faute de 1 $\frac{1}{2}$ pour cent dans les résultats.

La principale cause d'erreur provient de la décomposition du verre. Toutes les fois qu'on emploie du soufre ou des combinaisons de ce corps, il y a décomposition du verre ; de l'acide silicique se sépare, et l'on trouve du sulfure de potassium dans l'eau que l'on fait entrer dans le tube ; dans les chlorures qui bouillent à une haute température, il se forme de même de l'acide silicique et du chlorure de potassium. Dans mes expériences, c'est le sulfure de mercure qui m'a présenté cette décomposition de la manière la plus frappante. Cet inconvénient m'a empêché de faire aucune recherche sur certaines substances, les sels ammoniacaux, par exemple : le sel ammoniac attaquait fortement le verre. J'ai tenté de déterminer les produits de cette décompo-

sition ; mais, opérant sur de trop petites quantités, j'ai eu des résultats si peu satisfaisans, qu'il serait superflu d'en rendre compte.

C'est vainement que j'ai tâché, par un grand nombre d'expériences, de déterminer la densité du sélénium gazeux. Ce corps entre en ébullition un peu au-dessous de 700°; à cette température, le verre conserve encore sa forme ; mais aussitôt qu'il se boursouffle, il est écrasé par la pression atmosphérique. J'ai laissé le tube ouvert et j'y ai fait entrer du gaz hydrogène ; mais les résultats ont présenté si peu de concordance, que je ne les ferai point connaître. Le manque de matière m'a obligé d'abandonner ces recherches jusqu'à ce que je puisse me procurer une plus grande quantité de sélénium. Le sulfure d'arsenic a également exigé une trop haute température : il bout au-dessus de 700°.

Voulant déterminer la densité du potassium et du zinc, j'ai pris des tubes fort étroits et fort épais. J'avais le projet de les ouvrir sous de l'eau acidulée, afin d'avoir, par la quantité d'hydrogène dégagé, la quantité qui y restait ; cette opération fut rendue impossible par la haute température à laquelle les deux métaux entrent en ébullition.

Le potassium et le sodium (ce dernier bout plus tôt que le potassium) attaquent fortement le verre, de sorte qu'on a dû renoncer à faire aucune expérience sur ces métalloïdes.

On verra cependant, j'espère, par la description de la méthode que j'ai suivie, que je n'ai négligé aucun moyen d'arriver à l'exactitude. Toutefois, quant à l'exactitude, il ne faut pas établir de comparaison entre

la détermination de la densité des gaz sur lesquels j'ai expérimenté et celle des gaz permanens; car les difficultés aussi bien que le but de ces recherches sont bien différens.

Je suis persuadé qu'il est d'une grande importance de parvenir à déterminer exactement à un dixième près la densité de la vapeur de sélénium, de potassium et de cadmium.

Sur la Benzine et les Acides des Huiles et des Stéaroptes.

Par E. Mitscherlich.

Il a pu paraître singulier qu'après la découverte du cyanogène on n'ait point eu l'idée pendant si longtemps de chercher un radical analogue dans beaucoup d'autres composés qui renferment du carbone, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxigène. Le zèle infatigable qu'ont apporté dans cette sorte de recherches MM. Dumas, Liebig et Wöhler, et le grand nombre d'analyses qu'ils ont dû faire, montrent assez maintenant combien sont grandes les difficultés attachées à la découverte de radicaux semblables, et à la démonstration de leur existence. Il est deux composés, que, d'après les recherches qu'on a faites jusqu'à ce jour, on est fondé à regarder comme analogues au cyanogène dans leurs combinaisons : ce sont le *benzoyle* et le *camphogène*. Il est probable qu'on parviendrait à jeter du jour sur le mode de composition de ces corps si compliqués,

en cherchant des phénomènes analogues à ceux que présente le cyanogène dans les composés inorganiques qui sont le résultat de la vie animale ou végétale. Aussi depuis long-temps il m'a paru vraisemblable que, de même que l'acide hydrocyanique dans un grand nombre de ses combinaisons et de ses décompositions, s'unit à des cyanures métalliques sans que, à cause du cyanure combiné avec lui, la quantité de la substance avec laquelle l'acide se combine ou qui le décompose, soit différente, de même l'on peut trouver d'autres substances indifférentes combinées à d'autres acides d'une manière analogue. Nous en trouvons un exemple intéressant dans les combinaisons des acides sulfurique et hyposulfurique avec l'indigo, dont nous devons la découverte à M. Berzélius. Dans ces acides on trouve une substance indifférente combinée avec les acides sulfurique et hyposulfurique, et qui n'a aucune influence sur la capacité de saturation de ces derniers.

A l'appui de cette assertion viennent quelques heureuses expériences que j'ai faites sur les acides qui proviennent des graisses dures et des huiles, ainsi que des substances qui ont avec ces corps une grande analogie. Cependant la grande extension qu'il faut nécessairement donner à de pareilles recherches ne permet que de faire connaître peu à peu les faits que l'on obtient. Dans ce premier Mémoire je rapporterai une des plus belles décompositions dans ce genre, c'est celle de l'acide benzoïque.

La Benzine.

Si l'on mêle de l'acide benzoïque avec une quantité d'une

base puissante plus que suffisante pour saturer deux fois une quantité double d'acide benzoïque, si l'on mêle, par exemple, 1 partie d'acide avec 3 parties de chaux éteinte, et que l'on soumette le mélange à la distillation, il passe d'abord de l'eau et ensuite un liquide limpide et oléagineux qui nage à la surface de l'eau. Si l'on chauffe très lentement le mélange, le résidu dans la cornue est absolument incolore, et lorsqu'on le dissout dans un acide, il donne un dégagement d'acide carbonique, mais pas la moindre trace de résidu ; la dissolution dans l'acide est incolore, et la distillation ne donne lieu au dégagement d'aucun gaz. Ainsi l'acide benzoïque se décompose en acide carbonique et en ce liquide oléagineux. On peut séparer complètement ce dernier d'avec l'eau au moyen d'une pipette, puis le distiller après l'avoir agité avec un peu de potasse. Distillé sur du potassium, ou mis long-temps en contact avec lui, il n'en altère point l'éclat métallique, de sorte que, d'après cela, le liquide ne contient point d'oxigène. Comme on le retire de l'acide benzoïque et qu'il y a probablement quelque relation entre lui et les combinaisons du benzoyle, le nom de *benzine* lui convient le mieux, puisque déjà MM. Liebig et Wöhler ont choisi celui de *benzoïne* pour le composé isomérique de l'huile d'amandes amères.

La benzine est limpide, incolore, possède une odeur particulière et une densité de 0,83 ; elle bout à 86°, se congèle dans la glace en une masse cristalline qui se liquéfie à + 7° ; elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, très faiblement dans l'eau, mais cependant assez pour lui communiquer fortement son odeur. Elle ne se dissout pas dans l'acide sulfurique, et ne s'y altère point ;

on peut la distiller avec lui ; elle se comporte de même à l'égard de l'acide hydrochlorique et autres acides puissans.

Si l'on en verse dans un flacon plein de chlore gazeux et à l'abri de la lumière solaire, il ne se manifeste qu'une très faible action ; mais, dès que la lumière y peut parvenir, il se forme des nuages épais, de l'acide hydrochlorique, une substance cristalline et une substance molle ; toutes deux s'agglomèrent, de sorte qu'on les peut facilement retirer du vase et les purifier par l'eau. La substance molle se dissout facilement dans l'éther ; celle qui est ferme s'y dissout beaucoup moins ; aussi, en dissolvant les deux à la fois dans l'éther, la substance solide s'en sépare en cristaux. Elle se distingue par une odeur toute particulière, ne se volatilise qu'à une température élevée, et peut être distillée sans s'altérer. Mêlée avec de l'hydrate de baryte, il se forme du chlorure de barium, et il passe à la distillation un liquide oléagineux et plus dense que l'eau. Je reviendrai sur ces produits dans un autre Mémoire.

Le brôme décompose aussi la benzine. L'iode s'y dissout un peu sans la décomposer.

L'analyse de la benzine a donné les résultats suivans :

Matière employée . . . = 0,3055 gr.
Acide carbon. obtenu = 1,0225 = 0,28297 de carbone.
Eau obtenue . . . . . = 0,214 = 0,0257 d'hydrogène.

Donc 100 parties de benzine se composent de :

92,62 carbone,
7,76 hydrogène.

100,38

L'excès que donne l'analyse est insignifiant : cette substance ne contient donc point d'oxigène. En admettant qu'elle se compose de volumes égaux de carbone et d'hydrogène, on aurait pour 100 parties :

92,46 carbone,
7,54 hydrogène.

L'analyse même présente un tel accord avec ce résultat, qui d'ailleurs est confirmé par plusieurs autres faits, et entre autres par la formation de la benzine, qu'il faut nécessairement admettre cette composition comme la véritable.

La densité a été déterminée comme il suit :

Le tube a été fermé à la lampe à la pression barométrique corrigée de.....	$752^{mm},6$
Le tube avec la benzine pesait à cette pression et à la température de $15^{\circ}\frac{1}{2}$....	74,1085 gr.
Le tube plein d'eau à 15° pesait.....	381,95
Le tube plein d'air sec pesait.....	73,679
Le résidu d'air était égal à	0,1 c.c.
La température de l'eau bouillante était de	$99\frac{3}{4}$.

D'après cette expérience, la densité de la vapeur de la benzine est égale à 2,77.

De l'analyse et de la densité il résulte que :

$$1 \text{ v. vap. de benzine } 2,7378 = \begin{cases} 3 \text{ v. vap. de carbone} = 3.0,8437 = 2,5314 \\ 3 \text{ v. gaz hydrogène} = 3.0,0688 = 0,2064 \end{cases}$$

Si l'on compare la composition et les propriétés de la benzine avec l'hydrogène bicarboné de Faraday (la substance solide que Faraday a découverte dans le gaz oléfiant comprimé), on trouve que les deux substances sont identiques.

Maintenant il s'élève l'importante question de savoir quel est le rapport de la benzine à l'acide benzoïque et aux combinaisons du benzoyle.

Si, des élémens de l'acide benzoïque cristallisé, tels qu'ils ont été trouvés par MM. Liebig et Wôhler, on retranche assez d'acide carbonique pour que toute la quantité d'oxigène que contient l'acide benzoïque se combine au charbon, on obtient de la benzine et de l'acide carbonique sans qu'il puisse se former d'autre produit.

Acide benzoïque crist.	= 14 v. vap. de carbone,	12 vol. hydrogène,	4 v. oxigène.
Acide carbonique	= 2 v. vap. carbone,		4 v. oxigène.
Benzine,	= 12 v. vap. carbone,	12 vol. hydrogène.	

Comme l'acide carbonique qui se forme de cette manière sature deux fois plus de base que l'acide benzoïque, on voit facilement pourquoi dans la décomposition on doit employer un excès de base.

Voici les résultats de la détermination de la densité de l'acide benzoïque gazeux :

Le tube a été fermé à la lampe, à la pression corrigée de	751^{mm},6
Le tube avec l'acide et l'air pesait.....	63,725 gr.
Le tube plein d'air	62,7905
Eau renfermée dans le tube.....	339,95
Tempér. corrigée du bain de mercure..	269°.

Comme on avait employé un grand excès d'acide benzoïque, on a négligé le résidu d'air, et l'on a ouvert le tube immédiatement après l'expérience.

La densité de l'acide benzoïque gazeux qu'on en déduit est égale à 4,27.

Par conséquent, d'après cette expérience et d'après sa composition,

$$1 \text{ v. d'acide benzoïque gazeux } (4{,}2623) = \begin{cases} 1 \text{ vol. benzine} & 2{,}74378 \\ 1 \text{ v. acide carboniq.} & 1{,}5245 \end{cases}$$

La réaction de l'acide nitrique sur la benzine est très intéressante. Cet acide, s'il est dilué, agit si peu sur elle qu'on peut la distiller avec lui sans qu'elle s'altère. Mêlée avec de l'acide fumant, il n'y a point d'action à froid; mais en faisant bouillir, elle s'y dissout insensiblement. En ajoutant de l'eau à cette dissolution, on en sépare, si elle est bien diluée, un corps oléagineux qui ss précipite au fond, et a beaucoup d'analogie avec l'huile d'amandes amères. J'y reviendrai dans la suite de ce Mémoire.

D'après les analyses de MM. Liebig et Wöhler, on peut regarder cette huile comme formée d'un volume de benzine et d'un volume d'oxide de carbone; et la benzamide comme formée de benzine et d'une combinaison de 2 de carbone, 2 d'hydrogène, 2 d'azote et 2 d'oxigène, combinaison que MM. Liebig et Wöhler ont obtenue isolée.

On ne peut point admettre une aussi simple composition dans les combinaisons du benzoyle avec le chlore, le brôme, l'iode, le soufre et le cyanogène, parce qu'il s'y trouve moins d'hydrogène; mais s'il était possible

que dans la formation du chlorure de benzoyle, etc., l'acide hydroclorique se fût produit par la décomposition de l'eau qui s'y trouvait mêlée, il faudrait considérer ces composés comme formés de benzine et d'une combinaison de 2 de carbone, 3 d'oxigène, 2 de chlore, etc.; cependant les expériences de MM. Liebig et Wöhler sont contraires à cette manière de voir. Il faudrait aussi, pour la justifier, qu'une proportion d'eau vînt s'ajouter au benzoate d'argent. Pour ce sel d'argent on pourrait cependant encore adopter une explication dépendante de celle du citrate d'argent.

En comparant avec celle de l'acide benzoïque la composition des acides butyrique, caprique, caproïque et delphinique, telles que les a données M. Chevreul, ils doivent, chauffés avec un excès d'une base, donner diverses quantités d'acide carbonique et la même quantité d'hydrogène carboné; c'est, à savoir, celle que donnent 1 volume de vapeur de carbone et 2 volumes d'hydrogène. L'acide stéarique doit fournir un résultat semblable. Mais, en outre, ces acides s'unissent aux bases en cédant une partie de l'hydrogène que renferme l'hydrogène carboné, à une partie de l'oxigène de l'acide, pour former de l'eau. Il est à espérer que par une étude attentive de différens cas analogues, on parviendra à lever la difficulté qui empêche encore de simplifier ces diverses compositions. (*La suite prochainement.*)

(*Poggendorff's Ann. der Phys.*, n° 10, p. 231. 1834.)

Rapport sur la Situation des Conduites d'eau des Fontaines de Grenoble (1).

Les fontaines qui décorent et assainissent la ville de Grenoble éprouvent en ce moment une réduction considérable dans le volume de leurs eaux. Cette diminution, survenue d'une manière insensible, vient d'être constatée, et des recherches immédiates ont appris qu'elle était due à l'engorgement des tuyaux; mais la nature de cet engorgement n'a pas permis d'en déterminer la cause avec certitude, et il est nécessaire d'appeler sur ce fait l'attention des administrateurs et des constructeurs. Nous devons signaler aux premiers l'existence d'un danger tout-à-fait imprévu. Nous demandons aux seconds le concours de leurs lumières pour arriver à prévenir partout ces graves accidens.

La solution des difficultés qui nous occupent ne peut s'obtenir que par l'étude minutieuse de tous les faits. Nous allons, en conséquence, exposer les détails de construction de la conduite qui amène les eaux à Grenoble, les accidens reconnus et les recherches faites pour en découvrir la cause.

---

(1) L'engorgement des tuyaux de conduite des fontaines publiques, dont il est question dans ce rapport, s'étant présenté dans plusieurs autres localités, nous regardons comme un devoir d'appeler sur un objet aussi important l'attention de tous les chimistes. Le Rapport de la commission de Grenoble et le Mémoire de M. Fournet renferment à cet égard les données les plus précieuses.

La grande conduite du Rondeau (1) commença à donner ses eaux dans les fossés de la ville en 1825. Le 26 février 1826 elle fut entièrement terminée. Les eaux arrivèrent dans la soirée sur la place Grenette, à 3,200 mètres de la source, et depuis ce jour elles n'ont pas cessé de couler. Le volume d'eau fourni était alors de 1,431 litres par minute.

Les tuyaux de cette conduite sont à emboîtement. La longueur de chacun est de $2^m,56$. Le diamètre intérieur est de $0^m,275$. Les tuyaux ont été liés avec le mastic d'accum (98 limaille de fonte, 1 fleur de soufre, 1 sel ammoniac), et les compensateurs avec des viroles de plomb et des cordes goudronnées. La pose *a été faite avec tant de soins*, que cette conduite n'a pas exigé la moindre réparation jusqu'à ce jour.

On a placé des regards tous les 100 mètres, au moyen de tuyaux à brides que l'on peut démonter facilement. Il y a donc 32 regards sur cette conduite.

Hors les cas exceptionnels que nous allons indiquer, quatre tuyaux sont assemblés avec le mastic d'accum, et le cinquième, qui est destiné à la compensation, est lié avec une virole de plomb au fond, cinq à six rangs de cordes goudronnées et une seconde virole de plomb, le tout serré avec force dans le vide. Il y a donc une virole de plomb en contact avec les eaux courantes dans les tuyaux, et une placée extérieurement, séparée de la première par les cordes. La section d'une virole de plomb est un carré d'un centimètre de côté.

---

(1) Le Rondeau, point de départ de la conduite, est situé au sud de Grenoble.

Les constructions ont nécessité que le premier regard en amont ne serait assemblé qu'avec des viroles de plomb et des cordes goudronnées. On a été forcé également d'user du même moyen pour les trois derniers regards, dans l'intérieur de la ville.

De plus, sur toute la conduite où l'on a employé le mastic d'accum, on a mis encore une virole de plomb extérieure pour prévenir toute fuite d'eau, dans le cas où le mastic n'aurait pas été bien serré.

Cette conduite est recouverte de 1 mètre de terre, et sur presque toute la longueur elle est placée dans l'eau (1).

Il suit de cette description que les viroles intérieures sont en contact avec les eaux des tuyaux, et que les viroles extérieures sont dans les eaux de filtration.

Nous comptons 367 viroles intérieures et 1,243 extérieures. Comme l'épaisseur d'une virole est de 1 centimètre, la longueur, dans le sens de l'axe de toutes les viroles intérieures, serait de $3^m,67$, et celle des viroles extérieures de $12^m,43$. La longueur de la fonte est de 3,200 mètres. On remarquera que le plomb se trouve en plus grande quantité au départ et à l'arrivée qu'au centre de la conduite.

Les premières eaux qui arrivèrent avaient une couleur ocracée, occasionée par l'oxide de fer des tuyaux, emporté mécaniquement.

Au bout de quelque temps, on crut reconnaître dans le tuyau vertical qui verse les eaux au sommet du châ-

---

(1) Dans toute la plaine de Grenoble on trouve les eaux à $0^m,66$ ou un mètre en contre-bas du sol.

teau d'eau, de petites saillies d'oxide de fer, adhérentes à la surface intérieure. Ces rugosités, presque imperceptibles, grossirent peu à peu, et prirent le volume d'un grain de millet, d'une lentille, d'un pois ; aujourd'hui, elles forment des concrétions de 10 à 24 millimètres de saillie, et le nombre en est considérable. On avait pensé d'abord que le tube vertical, exposé à l'action de la lumière solaire ou à l'action de l'air quand on nettoyait le château d'eau, avait pu se tapisser ainsi de tubercules ferrugineux, et de végétations de la nature des conferves, sans que le reste de la conduite fût altéré; mais on remarqua une diminution d'eau dans le produit des fontaines, et un jaugeage fait le 14 septembre 1833, apprit que les 1,431 litres d'eau étaient réduits à 680. On démonta les tuyaux sur plusieurs points, et on reconnut que les concrétions ferrugineuses tapissaient la conduite.

Ces champignons ou tubercules sont de grosseurs inégales ; leur distribution dans l'intérieur des tuyaux est très-irrégulière. Ils ont la forme d'une moitié de poire, dont la queue serait dirigée vers l'origine de la source; ils sont isolés ou groupés au nombre de 2, 3, 10 jusqu'à 40, et au-delà; leur surface est raboteuse; ils sont noirs, mais au contact de l'air ils deviennent jaunes en peu de temps ; ils sont composés de couches, friables, d'un tissu lâche et mou ; ils se détachent très-facilement; il semble qu'il y en ait un peu plus vers le bas des tuyaux, moins sur les côtés et moins encore dans la partie supérieure ; il n'en existe poit au-dehors des tuyaux, il y a seulement une légère couche d'oxide.

L'analyse des tubercules a été faite avec le plus grand soin, et a donné :

Sable ou silice.	1,34
Peroxide de fer.	55,80
Protoxide de fer.	8,60
Perte au feu.	34,00
	99,74

Après leur sortie des tuyaux, ces tubercules avaient été laissés pendant quelques jours dans une chambre, à une température de 15 à 16 d. centigrades, et paraissaient complètement secs.

Il existe dans la ville de Grenoble des fontaines alimentées par d'autres sources prises à la Tronche, sur la rive droite de l'Isère. La conduite, qui autrefois était en plomb et exigeait de fréquentes réparations, a été changée en 1827 et remplacée par une conduite en fonte, dans le même système que celui du Rondeau. Ces tuyaux viennent d'être visités intérieurement, et l'existence des tubercules y a été reconnue.

Les eaux de la Tronche sont cependant différentes de celles du Rondeau. Un litre d'eau des premières donne 0g,21 de résidu composé presque exclusivement de carbonate de chaux. Dans les autres, on trouve seulement 0g,11 de résidu composé de carbonate de chaux et d'une plus grande proportion d'hydrochlorate de soude. Dans les eaux du Rondeau, coulant librement à l'air, on trouve des poissons, du cresson, et celles de la Tronche, trop chargées de carbonate de chaux, ne contiennent pas ces êtres organiques. Elles avaient dé-

posé dans les anciennes conduites de plomb, une légère couche de tuf. Celles du Rondeau, au contraire, n'ont pas donné la moindre trace d'incrustation calcaire dans les tuyaux de fonte qui sont lisses et nets comme le premier jour, partout où il n'existe pas de tubercules.

Les accidens que l'on vient de signaler dans les deux conduites de Grenoble, se sont manifestés aussi dans quelques autres villes, et on vient d'en recevoir la nouvelle.

Aussitôt que le mal a été constaté, on a dû en rechercher la cause, afin d'appliquer immédiatement le remède convenable. Jusqu'ici, malheureusement, il n'existe encore que des hypothèses plus ou moins probables. L'analyse chimique a été impuissante pour fournir une démonstration directe. Voici le détail des recherches auxquelles on s'est livré.

L'oxide de fer formé dans les tuyaux parfaitement pleins d'eau, ne peut venir que de l'absorption de l'oxigène de l'air dissous dans l'eau, ou de la décomposition de l'eau elle-même. Dans les deux cas, il doit y avoir une différence entre la composition chimique des gaz dissous à l'entrée et à la sortie des tuyaux. Si l'air dissous a fourni l'oxigène, il doit en rester moins à la sortie. Si l'eau s'est décomposée, le jet du château d'eau doit contenir de l'hydrogène.

Afin de pouvoir apprécier par le calcul ces différences de composition, on avait recueilli une assez grande quantité de tubercules. On avait constaté qu'un mètre courant de tuyaux contenait 453^{g},8 de matière concrétionnée, composée comme nous l'avons dit ci-dessus.

Le dépôt total, sur 3,200 mètres de longueur, pèserait donc 1452 kilog.

100 parties de cette matière contiennent :

55,8 peroxide de fer, qui a dû absorber	17,30 d'oxig. ;
8,6 de protoxide..	1,98
Total de l'oxigène absorbé. . .	19,28

Si ces 19,28 d'oxigène viennent de la décomposition de l'eau, ils ont dû dégager 2,38 parties d'hydrogène. 100 kilog. de dépôt ont donc donné lieu au dégagement de 2k,38 d'hydrogène. Donc les 1,452 kilog., formant le dépôt total, ont dû produire 34k,56, ou 378 mèt. cubes d'hydrogène.

Cette quantité a été dégagée en sept ans et demi, ou deux mille sept cent quarante jours environ. On peut donc admettre qu'il s'est dégagé 138 litres d'hydrogène par jour, 1m,60 centimèt. cubes par seconde (1).

Nous avons cherché à constater la présence de ce gaz en plaçant un appareil au sommet du château d'eau, et un autre à l'origine des tuyaux, vers les sources et sur la première ventouse. Il ne s'est pas dégagé la moindre

---

(1) Ces calculs ont servi en même temps à démontrer combien était faible l'altération réelle des tuyaux de fonte. On en déduit en effet que la destruction moyenne de ces tuyaux n'a été que de 33 millièmes de millimètre d'épaisseur, d'où l'on conclut que la conduite, en continuant de s'oxider comme elle l'a fait, pourrait durer au moins vingt siècles. Tout le mal qu'il s'agit de combattre aujourd'hui consiste donc dans l'obstruction des tuyaux. Les concrétions sont, il est vrai, très faciles à enlever par un simple grattage, mais il est indispensable d'éviter le

bulle pendant une demi-heure d'expérience, et il a fallu conclure que si le gaz existait, il était dissous dans l'eau.

Deux litres d'eau prise au château d'eau, avant que la chute dans la vasque eût pu en faire dégager aucun gaz, ont donné par une ébullition de plusieurs heures, un volume total de 64,40 centimèt. cubes de gaz, soit 32,20 par litre. Ce gaz contient 0,246 de son volume en oxigène. Ce n'est donc pas tout-à-fait de l'air atmosphérique. Le produit actuel du château d'eau étant de 680 litres par minute, ou de 11,33 litres par seconde, il s'ensuit que le 1,60 mèt. cube d'hydrogène dégagé par seconde, se trouve mêlé avec $11,33 \times 32,20 = 364$ mèt. 83 centimèt. cubes de gaz d'autre nature; il y est donc dans la proportion de 43 à 10,000.

Une aussi petite quantité d'hydrogène est impossible à reconnaître avec certitude; car, en admettant même que l'étincelle électrique pût la combiner entièrement avec l'oxigène, malgré le mélange des autres gaz, le résultat de l'expérience serait très-difficile à apprécier, attendu qu'un seul degré de différence dans les températures, suffirait pour le faire presque entièrement disparaître.

---

renouvellement de cette opération que les constructions actuelles rendront difficile et dispendieuse.

L'observation avait conduit M. Gueymard à apprécier l'usure de la fonte sous les tubercules à $0^m,00016$, ce qui aurait réduit la durée des tuyaux à 500 ans. Par le calcul nous avons supposé la destruction uniforme, ce qui n'est pas exact, et dans le second cas nous l'avons prise là où elle existe.

Un calcul de même nature prouve que l'azote est encore plus difficile à doser que l'hydrogène, et qu'il est par conséquent impossible de s'assurer par l'analyse si l'oxigène de l'oxide de fer vient de l'air dissous dans l'eau.

Il a donc fallu reconnaître que l'analyse chimique était insuffisante pour indiquer la cause de l'accident arrivé aux tuyaux des fontaines de Grenoble. Nous avons dû alors épuiser le système des conjectures, et voici celles qui nous ont paru les plus probables.

Le galvanisme paraît jouer un rôle important dans l'oxidation des tuyaux. Les anneaux de plomb qui ont servi à garnir les joints des tuyaux compensateurs, et ceux qui ferment les joints mastiqués, sont en contact direct avec la fonte. La conduite entière forme donc un élément de pile fortement armé de plomb, surtout à l'extérieur. L'eau a pu être décomposée, et dans ce cas l'oxigène a dû se porter sur le fer et produire les accidens observés. Ce qui augmente la probabilité de cette hypothèse, c'est que les anciennes conduites en fonte de fer, dans lesquelles tous les assemblages se faisaient à brides, et sans métal étranger interposé, paraissent n'avoir pas été soumises à des accidens semblables. (Paris, Versailles.)

Il serait possible encore que la direction du sud-nord de la conduite d'eau favorisât l'action galvanique en déterminant une aimantation. L'identité récemment découverte entre les fluides magnétique et galvanique permet de faire entrer en considération cette circonstance d'orientation.

Dans l'état, nous venons demander aide et concours

à tous les hommes qui s'intéressent aux travaux d'utilité publique. Dans toutes les grandes villes on sent le besoin d'amener des eaux abondantes, et de les verser à profusion pour subvenir aux besoins domestiques et pour assurer la salubrité générale. D'immenses travaux ont été entrepris pour atteindre ce but, et on a cherché sans relâche toutes les conditions d'économie et de solidité. Les conduites de plomb ont été abandonnées comme trop faibles et trop chères, et la fonte de fer a été préférée pour les grandes conduites. Les modes anciens de jonction ont été changés, parce que les brides avec boulons ne permettaient pas le jeu des dilatations dues aux changemens de température. Un assemblage nouveau, facile et sûr, a été proposé et presque immédiatement adopté dans toute la France pour les constructions de ce genre. Aujourd'hui des obstacles imprévus compromettent l'existence de toutes les fontaines récemment établies. Le danger est grave et les causes du mal sont encore incertaines ou hypothétiques. Il faut les découvrir, et l'on doit arriver promptement à les connaître par la comparaison des faits et l'observation attentive de ce qui se passe sur tous les points où des conduites d'eau ont été établies. Nous adjurons donc les hommes qui ont à cœur le bien public, de nous aider dans nos recherches et de nous apporter le secours de leurs lumières et de leur expérience. Nous réclamons d'eux des réponses aux questions suivantes, sur les conduites d'eau qu'ils auront observées, et nous les prions de les adresser à M. le maire de Grenoble :

1° Quelle est la longueur de la conduite en fonte de fer?

2° Quel est le diamètre des tuyaux ?

3° Quelle est la forme de ces tuyaux ? Sont-ils à emboîtement ou à brides ?

4° Quel est le mode d'assemblage ? Y a-t-il du plomb ?

5° Depuis quelle époque la conduite a-t-elle été posée ?

6° Quelle est l'analyse des eaux ?

7° A-t-on aperçu une diminution dans le volume des eaux depuis la pose jusqu'à ce jour ? — Quelle est la cause de cette diminution ? — A-t-on remarqué dans l'intérieur des tuyaux des tubercules ou champignons comme dans ceux de Grenoble, ou seulement une incrustation uniforme dans tout l'intérieur ?

8° A-t-on soumis à l'analyse ces dépôts ?

9° Y a-t-il charge d'eau sur les deux orifices, de manière que les tuyaux soient constamment pleins d'eau ?

P. S. Une conduite de 140^{m} de longueur dans le département de l'Ardèche, assemblée à brides, sans plomb, vient de présenter le même phénomène que celle de Grenoble. Ici il n'y a pas de pile.

Observations sur la Production des Tubercules ferrugineux dans les tuyaux des Fontaines de la ville de Grenoble;

Par M. J. Fournet.

Le malheur que la ville de Grenoble a éprouvé en perdant peu à peu et dans un temps très court la moitié des eaux qui alimentaient ses fontaines, intéresse non-seulement les communes dont les dépenses peuvent être anéanties par une cause peu connue, mais encore les physiciens et les chimistes sous le rapport de la production d'un phénomène qui a passé inaperçu jusqu'à ce jour.

Ayant reçu, comme plusieurs autres personnes, le rapport fait par une commission spéciale et les divers articles de journaux publiés à cette occasion, j'en ai fait l'examen avec toute l'attention que comportait l'importance du sujet. J'ai de plus cherché à confirmer les premières idées qui m'avaient été suggérées par la lecture des mémoires, en faisant des recherches analytiques sur les tubercules et sur le résidu de l'évaporation d'environ trois litres d'eau prise avant son entrée dans les tuyaux, à la source même du Rondeau. Je dois ces derniers objets à M. Gueymard, ingénieur en chef des mines du département de l'Isère ; son zèle l'a porté d'ailleurs dans cette circonstance à faire une foule de recherches et d'observations dont je ferai ressortir l'im-

portance à mesure que s'y serai amené par la discussion des faits que je vais exposer.

L'engorgement des tuyaux est occasioné par des concrétions isolées, disposées irrégulièrement, de forme tuberculeuse avec une queue en amont, de 10 à 24 millimètres ou jusqu'à un pouce de saillie. Il semble qu'il y en ait plus vers le bas des tuyaux, moins sur les côtés et moins encore sur la partie supérieure; ce fait tend déjà à dénoter un dépôt en grande partie mécanique en même temps que des forces chimiques jouaient leur rôle.

Ces tubercules sont composés de couches d'épaisseur variable; les unes friables et pulvérulentes, les autres très cohérentes, et offrant alors cette cassure résineuse que j'ai déjà signalée dans un mémoire ancien, comme accompagnant fréquemment les dépôts ferrugineux des eaux minérales acidules de l'Auvergne.

Leur couleur est noire tant qu'ils n'ont pas reçu le contact de l'air, mais après cela ils jaunissent en peu de temps.

Tant qu'ils sont en masse, ils se dissolvent difficilement dans l'acide muriatique, et une digestion de plusieurs jours ne les désagrége même pas complètement, quoique l'action soit très rapide après la porphyrisation; il est donc inutile de songer à l'emploi des acides pour le curage des tuyaux, le prix de ces agens s'y oppose d'avance, et de plus la fonte en serait plutôt atteinte que l'oxide.

Outre l'application isolée des tubercules, M. Gueymard (*Journal du* 14 *déc.* 1833) a reconnu encore que la surface intérieure des tuyaux était tapissée d'une lé-

gère couche d'oxide de fer noirâtre ou jaunâtre très divisé; ce fait important dont il n'avait pas été fait mention dans le premier rapport, tend à détruire les conséquences qu'on aurait pu déduire de l'isolement et de la netteté de la fonte en tous autres points qu'à ceux de leur application.

L'examen chimique des tubercules fait par la commission ou par moi donne lieu à plusieurs observations dont voici les plus importantes.

D'abord la perte au feu qui s'élevait dans le principe à 34 pour 100 et que j'ai reconnu au bout d'un certain laps de temps se monter seulement à 19,40, indiquait évidemment un contenu en matière organique destructible par l'action du peroxide de fer qui la modifie en général si rapidement. D'ailleurs, malgré sa destruction partielle, elle est très facile à reconnaître encore maintenant, car elle se manifeste en produisant dans quelques cas de petits globules de savon avec une dissolution de potasse à l'alcool, tandis qu'une autre partie s'y dissout en brunissant la liqueur; généralement même on n'obtient que ce dernier résultat.

Si l'on craignait que l'alcali ne contînt déjà un principe saponifiable provenant de l'alcool ou des autres matières avec lesquelles il a pu se trouver en contact lors de sa préparation, on peut encore reconnaître la matière organique en traitant les tubercules par l'acide muriatique après les avoir porphyrisés. Il surnage alors une couche huileuse très mince et irisée. Ce caractère est très bon pour reconnaître les matières organiques du règne minéral renfermées dans les roches solubles,

j'en ai acquis la preuve par de nombreux essais. Il est encore plus facile de se convaincre de son existence par l'eau empyreumatique que l'on en obtient en les chauffant dans un petit tube distillatoire.

Enfin cette perte par calcination dépasse dans tous les cas ce que nous connaissons de la composition des hydrates de fer natif, et elle paraît rentrer dans celle que donnent les hydrates qui se forment lorsque l'on précipite un sel de peroxide de fer par un carbonate alcalin en excès ou bien dans celle des dépôts ocracés à base de silice gélatineuse des eaux minérales de Pontgibaud (Berthier, *Essais par voie sèche*, t. 2, p. 231).

Cette matière organique tend à produire des conferves, car M. Gueymard en a observé sur les bords et sur le fond des vasques. La commission les signale encore dans le tuyau vertical qui verse les eaux au sommet du château d'eau.

On sait, d'ailleurs, combien ces produits sont répandus dans les bassins de certaines sources d'eaux minérales dont ils accompagnent tous les sédimens et auxquels ils s'unissent par une sorte d'affinité. Ce sont surtout ces conferves qui me portent à supposer que la matière huileuse ci-dessus n'est pas le résultat d'une combinaison du carbone provenant de la fonte des tuyaux.

En second lieu, la commission indique dans ces tubercules de la silice ou du sable en quantité assez forte; j'ai pu m'assurer qu'une partie au moins de cette silice était à l'état gélatineux; il suffit pour cela de traiter directement les tubercules par une lessive alcaline et de la neutraliser par un acide; il s'en précipite immédiate-

ment des flocons insolubles que l'on peut recueillir par l'évaporation de la liqueur. On pourrait objecter que cette silice gélatineuse peut provenir du silicium de la fonte et non pas des eaux elles-mêmes; je l'ai donc recherchée dans le résidu de l'évaporation de ces dernières avant leur entrée dans les tuyaux, et j'y ai reconnu son existence en quantité très notable, ainsi qu'on le verra plus loin; elle provient donc en majeure partie des eaux, ce qui donne à celles-ci un nouveau trait de ressemblance avec les eaux minérales acidules ordinaires. J'ai reconnu d'ailleurs, comme la commission, qu'indépendamment de cette silice gélatineuse, il y avait dans les tubercules des grains de sable et probablement aussi des portions argileuses entraînées mécaniquement dans les tuyaux.

Une troisième substance, et la plus essentielle de toutes, est le peroxide de fer; il peut être produit par l'oxidation de la fonte des tuyaux, ou y être introduit par les eaux elles-mêmes; cette question sera discutée plus loin. Quant au protoxide de fer, son existence semble être mise hors de doute, tant d'après l'analyse faite par la commission, que d'après la couleur des dépôts, noire d'abord, puis jaunissant à l'air. On peut se rendre compte de sa formation, soit en admettant qu'il préexiste dans les eaux à l'état de protoxide dissous par l'acide carbonique, et qu'il donne lieu aux tubercules par sa suroxidation et son dépôt subséquent; soit en supposant, au contraire, que les eaux contiennent le peroxide tout formé, comme les expériences de M. Lecoq, professeur d'histoire naturelle à Clermont-Ferrand, tendent à le démontrer, et qu'il n'est réduit que

partiellement après son dépôt en vertu d'une réaction lente qu'il exerce sur la fonte, laquelle peut être favorisée par la matière organique mélangée ; enfin encore en le considérant comme le premier degré de l'action oxidante que les eaux chargées d'acide carbonique exercent sur le fer et aussi de celle que ce métal subit sous l'influence des corps avec lesquels il forme une pile. Ces dernières actions sont appuyées par une observation de M. Gueymard, insérée dans le journal du 14 décembre. Il a constaté, en effet, que sous chaque tubercule il y avait un enfoncement estimé à 1 ligne $\frac{1}{2}$ d'épaisseur ; la fonte y était raboteuse. « Ainsi donc, ajoute-t-il, pen-
« dant que la partie supérieure des tubercules augmente
« par le fait des dépôts successifs, ils prennent encore
« de l'extension du bas en haut par la surface qui est
« en contact avec la fonte. »

Je suis donc loin de nier, comme on le voit, l'oxidation d'une certaine quantité de fonte, mais aussi je suis fondé à croire, par l'ensemble de mes observations, que la cause principale de la concrétion doit être recherchée dans l'oxide de fer contenu dans les eaux elles-mêmes avant leur entrée dans la conduite, car comment supposer qu'une quantité de fonte représentée par une dépression de 1 ligne $\frac{1}{2}$ de profondeur ait pu donner lieu à elle seule à un tubercule très dense dans certaines de ses couches et dont le diamètre ou la saillie varie depuis cinq lignes jusqu'à un pouce?

On conçoit d'ailleurs qu'il était inutile que j'attachasse beaucoup d'importance à retrouver le protoxide de fer dans des tubercules aussi anciens que ceux qui m'ont été envoyés, car ils ont eu tout le loisir de se

suroxider ; cependant, pour ne rien omettre de mes essais, je dirai que quand on les traite par l'acide nitrique, il y a dégagement de gaz nitreux. Il est vrai qu'on peut en rapporter la cause à la matière organique aussi bien qu'à celle du protoxide.

Passons aux gaz contenus dans les eaux : des expériences faites avec soin par M. Gueymard lui ont appris que sur 1000 centimètres cubes d'eau prise au sommet du château d'eau, il y avait 32,20 centimètres de gaz, tandis que l'air contenu dans les eaux de Paris est tout au plus de 29,91 par litre d'après les expériences de M. Thénard. Mais malheureusement nous n'avons aucune donnée sur la quantité et la nature de l'air dissous dans les eaux prises à la source avant leur divagation à la surface et leur entrée dans les tuyaux. Nous savons seulement, par les expériences de la commission, que celui obtenu après le passage par la grande conduite est encore plus oxigéné que l'air atmosphérique, fait qui n'a rien de surprenant depuis que les expériences de MM. Gay-Lussac et de Humboldt nous ont appris que, non-seulement l'eau absorbe proportionnellement plus d'oxigène que d'azote, mais qu'en outre elle retient cet oxigène avec beaucoup de force. Il n'est donc pas étonnant que les eaux le manifestent encore à la sortie, s'il n'a pas été absorbé pendant son trajet sur la fonte, et nous en déduirons une nouvelle preuve du peu d'action oxidante que les eaux exercent dans cê phénomène, car elles auraient dû évidemment céder cet oxigène libre avant de se décomposer elles-mêmes comme le suppose la commission.

La commission trouve qu'outre cet oxigène, il reste

un excédant de gaz qu'elle suppose être, en partie au moins, de l'hydrogène ; pour ma part, en y réfléchissant bien, j'ai pensé que ce gaz étranger pourrait bien n'être, en majeure partie, que de l'acide carbonique. En effet, de tous les élémens constitutifs de notre atmosphère, c'est celui qui se dissout en plus grande quantité dans les eaux et qui est condensé en plus forte proportion par la terre agissant comme corps poreux, en sorte qu'on peut avec toute probabilité admettre qu'une multitude de sources acidules faibles qui ne paraissent pas provenir de grandes profondeurs, doivent leur origine à de pareilles absorptions ; cette théorie est même professée par M. Dumas. D'un autre côté, on sait aussi qu'il existe aux environs de Grenoble quelques sources suffisamment acidules pour être employées en bains ; il n'y a donc aucune témérité de ma part à généraliser ce fait et à attribuer à la présence de cet acide la dissolution du fer dans les eaux avant leur entrée dans les tuyaux. Ceci est, au reste, la seule hypothèse que je me permettrai au sujet de ces eaux dont la nature minérale est d'ailleurs, je crois, suffisamment établie par la présence de la matière organique, celle de la silice gélatineuse, celle du carbonate de chaux, élémens constitutifs ordinaires de ces sortes de sources. Qui pourrait disconvenir, qu'une partie au moins de celles qui servent à la ville de Grenoble ne soient dans ce cas, puisque le rapport porte que les eaux de la Tronche sont tellement chargées de carbonate de chaux, qu'elles ne contiennent ni poissons, ni cresson, comme celles du Rondeau, tandis que les unes comme les autres ont produit des tubercules.

Mais le doute va tourner en certitude par les faits que m'a présentés le résidu de l'évaporation des eaux prises à la source. Il était d'un blanc grisâtre et pulvérulent. Un premier essai fait au chalumeau y dénota la présence du fer disséminé dans une grande quantité de chaux. D'ailleurs, en l'examinant avec attention, on y reconnaissait çà et là de petits points jaunâtres de cet oxide, dont les molécules s'étaient réunies, dès le principe de l'évaporation, comme étant le moins soluble de tous les corps contenus dans le liquide. Cet essai pouvant ne pas être suffisant, malgré l'énergie avec laquelle les verres de borax dénotent en général les couleurs métalliques, j'ai tenté une évaluation et une détermination plus certaine, mais ne possédant que 0,24 de matière, on doit bien s'attendre à ne voir dans le résultat de mes expériences qu'une donnée approximative. Elle sera suffisante néanmoins pour servir de base aux calculs que je ferai à ce sujet.

Je me suis borné à n'y chercher que le fer et la silice, les autres matières ne jouant qu'un rôle insignifiant dans la production des tubercules, et se composant en grande partie de carbonate de chaux et de quelques chlorures.

Les $0^g,24$ ont été introduits dans un tube étroit et dissous dans l'acide nitrique pur; il y a eu une vive effervescence et il n'est resté qu'un résidu insoluble, floconneux, très léger, en suspension dans la liqueur, qui a été recueilli sur un filtre, lavé et calciné. Il pesait, déduction faite des cendres, $0^g,005$.

Un essai au chalumeau, par le phosphate de soude, a

fait voir qu'il se composait principalement de silice mélangée aux cendres du filtre.

La liqueur filtrée a été précipitée par le sous-carbonate d'ammoniaque ajouté goutte à goutte ; mais je n'ai pas obtenu ainsi de séparation bien nette entre le fer et la chaux, à cause de la petite quantité de métal que je cherchais ; cependant la faible portion de carbonate de chaux précipitée était mélangée de fer, à en juger par la couleur.

J'ai donc décanté le liquide surnageant et redissous le précipité à l'aide d'un peu d'acide ; la liqueur, amenée ainsi à contenir une proportion relative très notable de fer, a été précipitée par quelques gouttes d'hydrosulfate d'ammoniaque sans excès trop considérable pour éviter de redissoudre une portion du fer à l'état de sulfure. A l'instant même, il y eut un précipité noir que j'ai recueilli sur un filtre, lavé et grillé. Il pesait, déduction faite des cendres du filtre, environ $0^g,008$.

Je l'ai redissous dans l'acide muriatique et essayé par le prussiate de potasse avec lequel il a donné sur-le-champ un précipité et une liqueur d'un beau bleu.

Je le répète, les nombres précédens sont à considérer comme de simples approximations ; mais nous allons voir que ces traces sont encore plus que suffisantes pour nous rendre compte des dépôts qui se sont faits dans les tuyaux.

En effet, la commission de Grenoble a constaté qu'un mètre courant de tuyau contenait 453 grammes de matière et que le dépôt total s'élevait à 1452 kilogrammes.

Il a été produit en sept années et demie de temps ou en 2740 jours ; il s'est donc déposé journellement $\frac{1452}{2742} =$

529 grammes de matière composée principalement de silice, de fer, d'eau et de substance organique.

D'un autre côté, il passait par les tuyaux, dans le principe, 1431 litres d'eau par minute, et dans les derniers temps, seulement 680 litres, ou moyennement, 1055 litres; ce qui fait par jour $1055 \times 24 \times 60 =$ 1519920 litres.

Or, chaque litre du Rondeau tient, d'après les recherches de la commission, $0^g,11$ de matière fixe renfermant elle-même, d'après le dosage précédent, environ $0^g,006$ de fer et de silice mélangés.

Réduisons ce nombre au quart, crainte d'erreur dans les évaluations fournies par la balance, il nous restera environ $0^g,0015$ de ces matières insolubles par litre. D'après cela, nous trouvons que les 1519920 litres auraient pu laisser déposer journellement 2279 grammes de résidu, quantité environ quatre fois plus forte que le dépôt réel. Il s'en faut donc de beaucoup que tout le fer et la silice se soient déposés, comme il était naturel de le concevoir, puisqu'une grande partie a dû rester en dissolution ou même en simple suspension, comme M. Gueymard l'a observé dans le bassin du château d'eau où il a même cherché à recueillir l'hydrate de fer qu'il voyait nager en petits flocons.

La latitude serait encore bien plus grande si j'avais pu avoir égard 1° à l'oxide de fer provenant de l'érosion des tuyaux par la rouille, 2° à la grande quantité de matière organique qui est restée unie aux dépôts et à laquelle je n'ai pas eu égard, 3° enfin aux substances que les eaux ont pu introduire mécaniquement, telles que

les sables, les argiles, etc., etc., dont j'ai déjà suffisamment indiqué la présence.

Si maintenant on demande comment il se fait que le fer domine dans les tubercules, tandis que le carbonate de chaux compose en majeure partie le résidu obtenu par l'évaporation, je répondrai par la remarque suivante déjà anciennement faite par M. Berthier lors de ses analyses des eaux minérales de l'Auvergne : « Aussitôt que « les eaux minérales viennent au contact de l'air, elles « laissent dégager de l'acide carbonique, le fer se dépose « à l'état d'hydrate de peroxide ; la silice se dépose un « peu plus tard. Vient ensuite le carbonate de chaux, « puis après le carbonate de magnésie : ces deux sels « étaient tenus en dissolution par l'acide carbonique, « ou plutôt ils formaient avec une dose additionnelle « de cet acide des bicarbonates qui se décomposent très « promptement à l'air, surtout le premier. Le dégage- « ment continuant toujours, le carbonate neutre de « soude devient de plus en plus alcalin, et enfin il se « transforme entièrement en sous-carbonate, etc., etc. »

Voici donc une explication claire et simple de tout ce phénomène donnée par cet illustre chimiste; j'ai été maintes fois à portée d'en apprécier toute l'exactitude, entouré comme je l'étais en Auvergne d'une multitude de sources minérales.

Ajoutons encore ici le témoignage de faits qu'on ne pourra pas soupçonner d'être entachés des préoccupations théoriques qu'on peut me supposer, car ils sont dus encore aux travaux de la commission et de M. Gueymard; il nous suffira pour cela de mettre en regard les deux analyses suivantes :

Analyse des tubercules de l'intérieur des tuyaux de la grande conduite.		Analyse des dépôts adhérens aux conferves qui croissent dans les vasques du château d'eau.	
Silice ou sable	1,34	Silice.....	27,40
Peroxide de fer	55,80	Peroxide de fer.....	12,60
Protoxide de fer	8,60	Carbonate de chaux..	59,40
Perte au feu.....	34,00		
	99,74		99,40

Il ne faut que jeter un coup-d'œil sur de pareils chiffres pour y voir la confirmation claire et nette de tout ce que j'ai admis d'après les observations de M. Berthier; en effet, la silice et le carbonate de chaux n'ont été déposés en quantité dominante qu'après la sortie des eaux hors des tuyaux, tandis que le fer s'est déposé principalement dans leur intérieur. L'acide carbonique a donc opéré un véritable triage, quoiqu'il soit resté imparfait.

Au reste, mes recherches sur les sédimens des eaux minérales m'ont fait reconnaître depuis long-temps que le phénomène de la production des tubercules pyriformes ou en champignons était une chose commune, et mes observations, je dois le dire, ont été faites avec un soin d'autant plus spécial qu'elles se rattachaient à mes études sur la formation des filons.

En effet, les tubercules ferrugineux se constituent toutes les fois que des eaux minérales ferrugineuses séjournent ou coulent quelque temps sur les roches stéaschisteuses, sur les gangues des filons, sur les parois et jusque sur les boisages des galeries abandonnées et remplies d'eau pendant un certain temps; et certes, dans ce dernier cas, on ne peut en rapporter l'origine à une oxidation du fer métallique. Ils se retrouvent encore sur les fragmens

incohérens de roches qui avoisinent les sources acidules. Je me suis même expliqué, par des dépôts ferrugineux analogues, comment il se faisait que le travail utile des pompes des mines de Pontgibaud diminuait au bout d'un certain temps, et avant de quitter la direction de ces exploitations, j'ai conseillé au propriétaire un nettoyage des tuyaux aspirateurs qui étaient en bois, comme l'une des choses qui devaient fixer son attention.

Si les circonstances sont favorables à d'autres produits, comme au Mont-Dore à la source du puits de César, qui entraîne jusqu'à 12 kilogrammes de silice par jour, alors cette silice se dépose dans les conduits souterrains que l'eau parcourt, sous forme de rognons tuberculeux, souvent fort gros et qui ressemblent beaucoup à du silex; mais ils sont facilement solubles dans la potasse caustique; cette observation est encore due à M. Berthier.

Sous d'autres influences, comme dans les fissures des roches de schiste de transition de la Tarentaise qui se trouvent avoisinées par de grands dépôts de travertins, j'ai remarqué que ces tubercules sont composés essentiellement de chaux carbonatée pure et sont disséminés sur une incrustation planiforme de même nature.

Veut-on d'autres formations semblables en structure? il me suffira de citer les champignons de cuivre métallique qui sont formés dans les réservoirs en bois par la réaction du sulfate de peroxide de cuivre sur le ligneux ou les matières organiques, ainsi que MM. Clément Desorme, Taillefer et Bucholtz l'ont observé, réaction semblable jusqu'à un certain point à celle que j'ai ad-

mise entre la matière organique le peroxide de fer et la fonte des tuyaux de Grenoble.

D'ailleurs quel métallurgiste n'a pas observé que les cadmies métalliques des fourneaux de fusion, provenant de la vaporisation des sulfures, sulfates, oxides, etc., prenaient à chaque instant cette disposition; même la suie de nos foyers domestiques y est quelquefois sujette ; les courans de liquide sont remplacés ici par des courans de gaz ou de vapeurs.

Résumant donc les circonstances de ce phénomène, il est clair qu'il est en majeure partie le résultat de la précipitation successive d'une matière trop peu soluble, ou trop troublée d'ailleurs pour pouvoir cristalliser régulièrement et dans toute la masse ; car, en détail, les pulvicules qui constituent les tubercules sont eux-mêmes souvent cristallins, et leur cassure résinoïde dans certaines couches dénote une attraction de cohésion très énergique.

Les dépôts commencent en un point quelconque, le plus ordinairement sur une aspérité; ils s'allongent par de nouveaux dépôts, et à mesure qu'ils présentent plus de surface, ils grandissent avec d'autant plus de rapidité que leur volume en s'augmentant leur permet d'arrêter plus efficacement au passage les matières qui ont une tendance à se déposer. De là cette façon de champignon ou pyriforme qui les caractérise. Si les eaux sont stagnantes, leur axe est perpendiculaire au plan sur lequel ils sont fixés, quelle que soit d'ailleurs la position de celui-ci par rapport à l'horizontale ; mais s'il y a un courant, alors cet axe se dirige dans le sens de celui-ci. M. Gueymard est arrivé à la même explication de la dis-

position des tubercules, et il l'a fait connaître dans le journal du 14 décembre.

Ce qu'il y a en outre de vraiment intéressant dans cet ordre de phénomènes, c'est qu'il se trouve en quelque sorte situé sur la limite entre les cristallisations régulières et la précipitation mécanique; il y a de fréquens passages de l'un à l'autre; je puis, à cet égard, citer des tubercules d'oxide de zinc très pur et très remarquables par leur compacité à l'intérieur et leurs facettes cristallines superficielles qui se produisent dans les jointures de la maçonnerie des hauts fourneaux; les tubercules de cuivre de M. Clément Desorme sont dans le même cas. D'ailleurs, comment ces tubercules ferrugineux disséminés çà et là se seraient-ils fixés perpendiculairement au plafond, ou aux murs, ou aux boisages d'une galerie long-temps remplie d'eau minérale stagnante, si l'on n'admet pas qu'une attraction de cristallisation ait conduit une à une les particules d'oxide de fer hydraté autour de certains points?

L'électricité peut agir dans le même sens que les aspérités en déterminant dans quelques cas des centres d'attraction autour de certains points, car les tuyaux de fonte peuvent être peu homogènes dans leur composition, et c'est en ceci qu'il faut rechercher non-seulement l'oxidation du métal qui les compose, mais encore bien plutôt le motif prédisposant d'un dépôt qui s'accroît ensuite d'autant plus rapidement que le transport des molécules se fait mécaniquement; on entrevoit donc une possibilité de faire à Grenoble une application de cette force, en se guidant d'après les ingénieuses théories de M. Becquerel et les expériences dont M. Du-

mas a proposé de faire l'application à Sèvres pour concentrer le carbonate de chaux qui coule avec les eaux, en certains points des conduites d'où il serait facile de l'enlever; je laisse le soin de pareilles recherches au zèle de MM. les ingénieurs de Grenoble, qui ont à leur disposition les eaux auxquelles l'application doit se faire.

Quant aux enduits proposés par M. Vicat, leur succès me paraît soumis à bien des chances; ils agiront principalement par leur poli, et celui-ci une fois détruit par le frottement, les dépôts auront lieu comme auparavant.

En réfléchissant au procédé que la nature met en usage pour empêcher l'obstruction des canaux souterrains qui amènent au jour d'énormes quantités de silice, de fer, de calcaire, etc., il m'a été aisé de supposer que si on pouvait l'imiter à Grenoble, on empêcherait radicalement la principale cause du mal; il suffirait d'emprisonner les sources à leur sortie au jour de telle manière qu'aucune portion d'acide carbonique ne pouvant se dégager, il maintiendrait en dissolution les matières qui n'acquièrent une tendance à se précipiter qu'après son départ. Le succès complet offert par les travaux des mines connus sous le nom de *serremens*, et qui ont pour but de s'opposer entièrement à la filtration des eaux qui arrivent quelquefois sous des pressions énormes, permet d'espérer des chances de réussite à Grenoble. Il serait encore utile de pouvoir amener dans les tuyaux des eaux fortement acidules, s'il en existe de pareilles dans les environs. J'ignore absolument quel peut être le mérite de ces idées quant aux localités, et il est très probable que les moyens mécaniques, tels que les brosses en fil de fer,

destinées à ramoner les tuyaux, soient encore ce qu'il y aura de plus efficace et de plus simple.

Il a été proposé d'autres solutions au problème qui m'a occupé jusqu'à présent ; je devais m'y attendre, car il est d'une trop haute importance pour que toutes les personnes qui ont à cœur le bien public n'aient pas cherché à le résoudre. Il ne m'appartient pas de discuter le mérite de leurs idées, car les données me manquent à cet égard ; mais, dans tous les cas, on conviendra aussi que mes observations ont beaucoup généralisé la connaissance des causes qui président à ce phénomène, et que j'ai contribué à mettre les constructeurs à même de se tenir en garde contre de pareils accidens.

Paris, 29 janvier 1834.

Note additionelle.

Depuis la rédaction de ce mémoire, j'ai reçu de M. Gueymard une série de nouvelles observations dont je vais résumer ici les plus importantes, en y ajoutant les réflexions nécessaires.

1° Les tuyaux qui prennent les eaux aux sources pour les amener dans la citerne qui sert de réservoir commun ont très peu de tubercules et le volume en est très petit ; ce n'est qu'après leur écoulement de la citerne par la grande conduite que les tubercules acquièrent le développement qui les rend si nuisibles.

Ce premier fait appuie complètement le moyen que j'ai proposé à la fin de mon mémoire pour empêcher la production des tubercules ; car il résulte évidemment de ce que l'acide carbonique, qui n'a pas encore pu se dé-

gager à la source aussi complètement qu'il le fait pendant le séjonr de l'eau dans la citerne, maintient le fer en dissolution.

2° Il existe beaucoup de tubercules dans la partie de la grande conduite voisine de la citerne, davantage au milieu, plus encore vers la fin, et enfin dans le tuyau vertical du château d'eau la reproduction est si rapide qu'étant enlevés, ils ont repris toute leur grosseur en six mois de temps.

Ce second fait s'explique facilement par les accidens ou les lois d'entraînement en vertu desquels les molécules s'agglomèrent dans le trajet, acquièrent plus de pesanteur et doivent naturellement aussi déposer en plus grande quantité vers la fin qu'au commencement.

3° Les tubercules sont durs et jaunes à la surface, noirs et mous dans l'intérieur; la fonte est quelquefois altérée dans la place qu'ils occupaient. On y trouve une matière noire, peu cohérente et semblable à de la poudre noire.

J'explique ce fait par la cémentation réductive qui s'établit entre le peroxide déposé et la fonte qui s'oxide d'autre part; il en résulte du protoxide de fer accompagné de la désagrégation et de l'incohérence en question. L'acide carbonique qui survient peut dissoudre une certaine quantité de protoxide de fer, ce qui augmente la porosité; le graphite ou le carbone de la fonte mis en liberté forme la poudre noire.

4° Quant au fer, M. Gueymard en a constaté, par le moyen suivant, la présence dans les eaux *prises à la source*. Le résidu des eaux a été calciné, il est resté blanc; il a été traité par l'acide nitrique pour achever de peroxi-

der le fer s'il ne l'avait pas été par la calcination; on a ajouté de l'acide hydrochlorique pour dissoudre. La liqueur filtrée avait donné un précipité bleu par le prussiate de potasse et noir par les hydrosulfates ; M. Gueymard a ainsi constaté la présence du fer par cette voie sûre.

5° La chaux est à l'état de bicarbonate dans les eaux ; elles se couvrent d'une pellicule blanche de carbonate quand on les fait bouillir.

Ces deux derniers faits s'accordent trop directement avec ma théorie et mes essais pour qu'il soit nécessaire que j'y insiste davantage.

6° A St.-Etienne, à St.-Chamont, à Annonay, les tubercules font des progrès immenses et plus rapidement qu'à Grenoble. A St.-Chamont, les tuyaux sont obstrués.

A Nismes, il n'y a qu'une légère incrustation calcaire, et pas de tubercules. Les eaux ont donné pour 10000 gr.

Carbonate de chaux.....	1g,25
Id. magnésie.....	0,20
Silice.....	0,40
Chlorure de calcium.....	0,60
Id. magnésium.....	0,26
	2,71

Dans l'ancienne conduite de Marly, il n'y avait pas de tubercules, mais un enduit limoneux autour des tuyaux.

Dans les conduites de Paris il n'y a pas de tubercules.

Tous ces faits s'expliquent aisément par la différence de la composition des eaux, et sont en général incompatibles avec une théorie qui serait basée sur une simple

oxidation des tuyaux de fonte. Car, comment concevoir que cette fonte puisse fournir suffisamment de matière pour engorger complètement la capacité des tuyaux comme à St.-Chamont?

Paris, 29 mars 1834.

Mémoire sur les Chaleurs spécifiques des corps solides et liquides;

(*Memorie della Società italiana delle Scienze residente in Modena*, t. xx, *Fascicolo* 2 *di fisica.*)

Par M. Avogadro.

(Extrait.)

Introduction.

La recherche des chaleurs spécifiques des corps solides et liquides a acquis beaucoup d'importance aux yeux des chimistes et des physiciens, depuis que MM. Dulong et Petit ont découvert une liaison entre les chaleurs spécifiques des corps simples et le poids de leurs atomes. La loi qu'ils ont établie à cet égard, d'après leurs expériences, et qui consiste dans l'égalité de chaleur spécifique pour chaque atome, n'est peut-être pas, ainsi que je l'ai fait remarquer ailleurs, rigoureusement exacte; mais, en la regardant même comme une simple approximation, modifiée par l'état particulier de cohésion, de dilatabilité, etc., des corps auxquels on l'applique, elle n'en est pas moins d'un grand usage pour écarter l'arbitraire du choix entre les différens multiples d'un même

nombre que les considérations chimiques laissent souvent dans la détermination du poids des atomes des corps simples. La question de savoir comment et sous quelle modification cette loi peut s'étendre aux corps composés doit naturellement exciter la curiosité des physiciens, et la solution de cette question ne serait pas moins utile aux progrès de la chimie, par la possibilité qui en résulterait de déterminer avec plus de certitude le poids des atomes des corps simples qu'on ne peut obtenir qu'à l'état de combinaison, sous une forme convenable aux expériences sur les chaleurs spécifiques, et par la connaissance qu'elle pourrait nous fournir de la constitution des atomes des corps composés.

M. Dulong est parvenu dernièrement à déterminer avec beaucoup de précision, quoique par des moyens indirects, la chaleur spécifique des corps gazeux, et paraît avoir mis hors de doute que la loi de l'égalité des chaleurs spécifiques des atomes se vérifie aussi, et peut-être plus rigoureusement dans les corps en cet état, où elle est représentée par l'égalité de chaleur spécifique des gaz simples à volume égal, et en supposant qu'on en empêche la dilatation qui serait produite par la chaleur. (*Recherches sur la chaleur spécifique des corps élastiques*, *Annales de chimie et de physique*, juin 1829, et *Mémoires de l'Académie des sciences de Paris*, t. 10.)

J'ai fait remarquer, dans une note publiée dans le *Bulletin des sciences* de M. Férussac, mars 1830, que les résultats de M. Dulong confirmaient d'un autre côté la loi de la chaleur spécifique des gaz composés, que j'avais cherché à déduire antérieurement (*Biblioteca*

italiana, *dicembre* 1816 *e gennajo* 1817, *e Memorie della Societa italiana*, t. XIX) des expériences plus anciennes et moins exactes de Bérard et de Laroche. Cette loi, en admettant, conformément au résultat de M. Dulong (qui n'avait pu être établi par les expériences de Bérard et de Laroche) l'égalité de la chaleur spécifique des gaz simples à volume égal, revient à ce que *la chaleur spécifique des gaz composés, toujours à volume égal, est exprimée par la racine carrée du nombre entier ou fractionnaire de volumes des gaz simples qui entrent dans la formation d'un volume de gaz composé*, et cela, en prenant pour unité des chaleurs spécifiques celle d'un volume égal d'un quelconque des gaz simples. Ainsi, pour le gaz acide carbonique et pour le gaz protoxide d'azote, desquels chaque volume est formé d'un volume de l'un des gaz composans, et d'un demi-volume de l'autre (en admettant, pour la valeur du carbone, la densité que lui attribue M. Berzélius), la chaleur spécifique à volume constant, calculée selon cette règle, doit être $\sqrt{1,5} = 1,225$; celle du gaz oxide de carbone, dont chaque volume est formé d'un demi-volume de chacun des gaz composans, $\sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}} = \sqrt{1} = 1$; celle du gaz oléfiant, dont chaque volume est formé d'un volume d'un des gaz composans, et deux de l'autre, $\sqrt{3} = 1,732$; et ces valeurs sont fort peu différentes de celles que M. Dulong a trouvées par ses expériences. Au reste, il faut se rappeler que les chaleurs spécifiques dont il s'agit sont celles relatives à la supposition qu'on retienne les gaz sous volume constant, c'est-à-dire qu'on en empêche la dilatation par la chaleur, et qu'elles ont pour leur

unité la chaleur spécifique d'un gaz simple ou d'un mélange de deux gaz simples, tel que l'air, sous volume égal, dans la même circonstance. Les chaleurs spécifiques à une pression constante, sous laquelle on permettrait aux gaz de se dilater librement, et en prenant pour unité celle d'un égal volume d'air dans le même cas, s'en obtiendraient ensuite en y ajoutant 0,421, et divisant par 1,421, ainsi que M. Dulong l'a établi.

Dans l'hypothèse aujourd'hui presque généralement admise de la correspondance entre les volumes des corps gazeux sous une même température et pression, et leurs atomes ou molécules intégrantes, la loi indiquée pour la chaleur spécifique des gaz à volume égal et constant revient à dire : *que la chaleur spécifique d'un atome gazeux composé est exprimée par la racine carrée du nombre entier ou fractionnaire des atomes gazeux simples qui concourent à la formation de cet atome composé.*

Dans la note citée, j'avais regardé comme douteux que cette loi fût aussi applicable aux corps solides et liquides, et M. Dulong, qui a annoncé vouloir s'occuper de la recherche de la loi des chaleurs spécifiques des corps composés, n'a encore rien publié à cet égard. J'avais proposé moi-même plus anciennement, dans mon *Mémoire sur la densité des corps solides et liquides* (*Academia delle scienze di Torino*, t. xxx), une hypothèse de ce genre différente de celle dont je viens de parler pour les gaz ; mais je ne l'avais appliquée qu'à l'eau seule, et le résultat approché que j'en avais obtenu ne pouvait aucunement autoriser à en faire une loi générale.

M'étant proposé de pousser plus loin cette recherche,

j'ai senti la nécessité de lui donner pour base la connaissance des chaleurs spécifiques du plus grand nombre possible de corps composés, comparées avec celles de leurs composans, à l'état solide ou liquide: Plusieurs physiciens se sont déjà occupés de la détermination des chaleurs spécifiques de différens corps en cet état; il suffit de rappeler les travaux de Wilke, Gadolin, Crawford, Dalton, Lavoisier et Laplace, Clément et Desormes, etc.; mais ces travaux n'ayant été dirigés par aucune vue liée à la théorie atomistique, et à la résolution de la question dont il s'agit, leurs résultats laissent beaucoup de lacunes; et tandis qu'ils s'étendent à beaucoup de substances qui, par la nature compliquée de leur composition ou par leur état de simple mélange, ne nous sont d'aucun secours pour notre objet, ils nous laissent dans l'ignorance relativement aux corps qui présentent le plus d'intérêt pour le but que nous nous proposons. D'un autre côté, ces résultats sont souvent affectés, pour chaque substance, d'incertitudes et d'écarts considérables qu'on doit attribuer, soit à l'imperfection des procédés employés par leurs auteurs, soit au défaut de pureté des substances sur lesquelles ils ont fait leurs expériences.

Dans cet état de choses, j'ai été naturellement conduit par le désir d'obtenir des données plus complètes et plus sûres pour les recherches théoriques que j'avais en vue, à entreprendre moi-même une série d'expériences sur la chaleur spécifique de différens corps.

Entre les divers procédés qui ont été employés ou proposés pour cet objet, j'ai choisi le plus simple et mmédiat, celui qui consiste à essayer de combien de

degrés le corps qu'on considère, sous une masse donnée, échauffe une masse constante d'un corps déterminé tel que l'eau, dont on prend la chaleur spécifique pour unité, tandis qu'il se refroidit lui-même d'un certain nombre de degrés Mais j'ai cherché à perfectionner ce procédé de manière à le rendre applicable à toutes sortes de substances, solides ou liquides, en masse ou pulvérulentes, solubles ou insolubles dans l'eau, etc., en les renfermant toutes dans un vase de forme et de volume constans; et j'ai aussi tâché d'y apporter, par un calcul approximatif un peu plus exact qu'on ne l'a fait jusqu'ici, les corrections indispensables, relatives à la dissipation de la chaleur dans l'air, à la différence de température entre le corps mis en expérience et l'eau où on l'a plongé, lorsque celle-ci est arrivée à son *maximum* de température, etc.

En classifiant ensuite et comparant entre eux, soit les résultats ainsi obtenus de mes expériences, soit ceux indiqués par d'autres physiciens pour la chaleur spécifique des différens corps composés, j'ai cherché à les lier par quelque loi dépendant de la composition et de la constitution qu'on pouvait attribuer à leurs atomes, et je me flatte d'avoir établi d'une manière assez probable que cette loi n'est pas essentiellement différente pour les corps solides et liquides de celle que j'ai fait remarquer dans la note citée pour les corps à l'état gazeux, comme découlant des expériences de M. Dulong, et que j'avais crue propre seulement à cet état, savoir : *que la chaleur spécifique d'un atome d'un corps composé est égale à la racine carrée du nombre entier ou fractionnaire, exprimant les atomes ou portions d'atomes*

qui concourent à la formation de cet atome du corps composé, tel qu'il se trouve, à l'état solide ou liquide, en prenant pour unité la chaleur spécifique appartenant à l'atome d'un corps simple quelconque dans ce même état. Cette règle cependant présente dans son application aux corps solides et liquides une difficulté qui n'a point lieu pour les corps gazeux où la composition en atomes ou en volumes gazeux est donnée par l'observation même ; c'est celle de savoir quelle est réellement la constitution de l'atome composé du corps qu'on considère à l'état solide ou liquide, constitution qui, d'après les conséquences auxquelles j'ai été conduit par mes considérations théoriques, est souvent différente de celle qui appartient au même corps à l'état de vapeur ou de gaz. On comprend, au reste, qu'en supposant même identité de constitution dans les atomes, les chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides ne sont pas immédiatement comparables à celles des mêmes corps à l'état de gaz ; mais les observations même permettent d'établir, dans les hypothèses qu'on adopte, le rapport approché entre les deux unités qui servent de base à la loi pour chacune de ces deux classes. Je dis *le rapport approché;* car je suis toujours dans la persuasion que cette unité, pour les corps solides et liquides, n'est constante qu'approximativement, et qu'étant surtout un peu différente, selon qu'on considère le même corps à l'état solide ou liquide, elle doit aussi présenter des différences plus ou moins sensibles, selon la diversité de cohésion et autres circonstances de l'agrégation des corps pris même dans chacun de ces états; causes

d'inexactitude qui n'existent pas dans les gaz pris sous une même pression.

La comparaison que j'ai dû faire dans cette recherche entre la chaleur spécifique des corps simples, y compris le carbone, dont MM. Dulong et Petit ne s'étaient pas occupés, entre elles, et avec celles de leurs composés, m'a conduit à une discussion sur la détermination des poids atomiques des corps simples même, par suite de laquelle j'ai cru convenable de réduire en général ces poids atomiques, du moins tels qu'ils sont dans les corps à l'état solide et liquide, d'après leur chaleur spécifique (et que je propose, pour éviter toute ambiguité, de désigner par le nom d'*atomes thermiques*), à la moitié des valeurs que M. Berzélius leur attribue actuellement; tout comme M. Berzélius même a été porté, probablement par les résultats de MM. Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des métaux et du soufre, à adopter ces valeurs qui ne sont déjà plus que la moitié de celles qu'il leur attribuait autrefois d'après les simples considérations chimiques.

Le mémoire dont je donne ici l'extrait contient l'exposé de ces divers résultats. Il est divisé en deux parties : dans la première, je décris les appareils et les procédés dont je me suis servi pour mes expériences; j'expose la méthode par laquelle j'en ai calculé les résultats, et je rapporte ces résultats même. La seconde partie présente les considérations relatives à la loi de la chaleur spécifique des corps composés, et l'examen des points de la théorie atomique qui s'y rapportent. Je vais indiquer ici ce qu'il y a de plus essentiel dans chacune de ces deux parties.

Ire PARTIE. *Détermination expérimentale de la chaleur spécifique des différens corps.*

J'ai déjà indiqué dans l'introduction la méthode dont je me suis servi pour mes expériences sur la chaleur spécifique; on trouvera dans le mémoire original la description détaillée et la figure de mon appareil. Il me suffira de dire ici que le vase destiné à contenir la substance qu'on veut mettre en expérience est cylindrique, formé d'une lame mince de laiton, avec un anneau plat au bord supérieur; on y applique une plaque de laiton percée en trois points de son contour pour laisser passer trois vis qui s'élèvent sur le bord du vase, et qu'on serre pardessus avec autant d'écrous, en sorte qu'en interposant entre la plaque et le bord du vase un disque de peau mince mouillé ou huilé, on ferme tout accès à l'eau et à l'air extérieur. Ce vase est reçu dans un autre plus grand de lame de laiton aussi, destiné à contenir une quantité d'eau déterminée, à la température de l'atmosphère, et dans lequel est placé un petit thermomètre à mercure, à échelle de laiton, et à réservoir garni, qui s'y trouve entièrement plongé et environné d'eau. J'ai calculé approximativement l'équivalent en eau, tant du petit vase intérieur que du vase extérieur avec son thermomètre.

Pour déterminer la chaleur spécifique d'une substance, après l'avoir pulvérisée ou concassée, si elle était en masse, j'en remplissais entièrement le petit vase, et je déterminais par la balance le poids que j'y en avais fait tenir; je fermais ensuite ce vase avec la plaque de laiton, et je le retenais dans un vase plein d'eau en ébullition pendant un temps suffisant pour être

assuré qu'il avait pris, ainsi que la substance y renfermée, la température que l'eau bouillante pouvait lui communiquer. Je notais la température de l'air et celle de l'eau contenue dans le vase intérieur de l'appareil, celle indiquée par le thermomètre qui y était plongé, et en tirant alors rapidement le petit vase de l'eau bouillante à l'aide d'une pincette, je le transportais dans ce vase extérieur. L'immersion faite, je notais de minute en minute la température indiquée par le thermomètre de ce vase; cette température montait d'abord rapidement, ensuite plus lentement, et arrivait, ordinairement au bout de 8 à 10 minutes, à son *maximum*. Je déterminais l'instant de ce *maximum*, en prenant le milieu entre les deux instans où la température se trouvait sensiblement la même un peu avant et un peu après.

Le calcul des résultats de ces expériences serait fort simple, si elles nous donnaient immédiatement l'accroissement de température produit dans une masse donnée d'eau par la quantité même de calorique que le corps mis en expérience a perdu en se refroidissant d'un certain nombre de degrés. Mais le vase extérieur et l'eau qui y est contenue perdent continuellement à mesure qu'ils s'échauffent aux dépens du corps qui y est plongé, une partie du calorique que celui-ci leur communique, en la cédant à l'air et aux corps environnans; et quant au corps mis en expérience, si l'on peut regarder comme à peu près connue sa température au moment de l'immersion, il n'est pas également facile de déterminer celle à laquelle il est réduit au moment où l'eau est arrivée au *maximum* de température que ce corps peut lui communiquer. Il est vrai que cette température ne peut excéder de beaucoup celle de l'eau, qui, dans les circonstances

où l'on opère, n'est elle-même élevée que d'un petit nombre de degrés au-dessus de celle de l'air environnant; et il semble qu'on ait ordinairement regardé la température du corps comme égale à celle de l'eau à la fin de l'expérience. Cependant cette supposition n'est pas exacte, puisque la température de l'eau doit cesser de croître lorsque la perte de calorique qu'elle fait en vertu de l'excès de sa température actuelle sur celle de l'air est égale à la quantité de calorique que le corps y plongé lui communique dans le même instant, ce qui ne peut avoir lieu qu'autant que la température de ce corps est alors un peu supérieure à celle de l'eau, comme cette dernière est supérieure à celle de l'air. Je donne dans mon mémoire la marche du calcul que j'ai cru pouvoir suivre, et les formules auxquelles j'ai été conduit, pour conclure des résultats immédiats des expériences, d'une manière aussi approchée que possible, les chaleurs spécifiques des substances sur lesquelles j'ai opéré, en ayant égard à l'une et à l'autre des circonstances dont je viens de parler. Je dirai seulement ici que, dans une première approximation, j'ai regardé l'excès de température tant du vase extérieur et de l'eau y contenue sur celle de l'air environnant, que du vase intérieur et de la substance y renfermée sur celle de l'eau, comme étant, dans tout le cours de l'expérience, moyen entre l'excès initial et l'excès final; mais comme cette supposition, par rapport à ce dernier excès, pouvait paraître insuffisante, cet excès étant d'abord fort considérable relativement à ce qu'il devient à la fin, j'ai calculé une autre formule dans laquelle j'ai pris pour base, quant à ce dernier excès, la loi de Newton, suivant laquelle la communication de la chaleur à chaque instant est proportionnelle à la diffé-

rence actuelle de température entre les deux corps, loi qui est reconnue comme sensiblement exacte pour les températures qui ne sont pas très élevées. Au reste l'une et l'autre de ces formules, pour lesquelles je renvoie à mon mémoire, outre la connaissance des diverses données de l'expérience que j'ai indiquées plus haut, exige qu'on ait déterminé par des expériences préliminaires la perte de température que fait dans un petit espace de temps donné le vase extérieur avec l'eau y contenue, pour un excès donné de température sur celle de l'air environnant; et c'est ce que j'avais exécuté pour mon appareil. C'est par la seconde formule, de forme logarithmique et que je regarde comme plus exacte, que j'ai calculé tous les résultats définitifs de mes expériences, lesquels ne diffèrent au reste que d'un ou deux centièmes de ceux qu'aurait donnés la première formule.

Je réunis dans le tableau suivant ces résultats, tels que je les ai déduits par une moyenne entre deux ou plusieurs expériences sur chaque substance; on peut voir dans mon mémoire quelques détails sur la manière dont je me suis procuré ces différentes substances; je dirai seulement ici que j'ai apporté tous les soins pour les obtenir bien pures et d'une composition déterminée, et particulièrement exemptes de toute humidité étrangère à leur état anhydre ou hydraté, tel qu'il est indiqué pour chacune. J'ai ajouté au nombre des substances dans le tableau, pour éviter toute ambiguité, la formule correspondante de Berzélius. J'ai mis à côté de mes résultats ceux que j'ai trouvés indiqués par d'autres physiciens pour celles des substances qui avaient déjà fait l'objet de leurs expériences, et j'ai ajouté dans une dernière colonne quelques observations particulières.

NOMS des SUBSTANCES.	FORMULES de leur composition selon Berzélius.	CHALEURS spécifiques selon mes expériences.	CHALEURS SPÉCIFIQUES indiquées par d'autres physiciens.	OBSERVATIONS.
Carbone	C	0,257	0,25 Crawford.	Mes expériences ont été faites sur du charbon animal purifié et sur du noir de fumée calciné : le graphite m'a donné un résultat conforme en y supposant un 9e de fer métallique à l'état de mélange.
Protoxide de plomb	$\dot{P}b$	0,050	0,049 Gadolin.	
Oxide rouge de mercure	$\dot{H}g$	0,050	0,501 Lavois. et Laplace.	
Protoxide d'étain	$\dot{S}t$	0,094	0,096 Crawford.	Mon oxide contenait peut-être un peu de deutoxide : le degré d'oxidation de celui de Crawford est incertain.
Deutoxide de cuivre	$\dot{C}u$	0,146	0,227 Crawford.	L'oxide de Crawford n'était peut-être pas anhydre.
Oxide de zinc	$\dot{Z}n$	0,141	0,137 Crawford.	
Chaux anhydre	$\dot{C}a$	0,179	0,223 Crawford. 0,217 Lavois. et Laplace.	J'ai fait plusieurs expériences soignées sur la chaux vive : les résultats de Crawford et de Lavoisier sont sans doute excessifs.
Oxide rouge de fer anhydre	$\dddot{F}e$	0,213	0,167 Gadolin.	L'oxide de Gadolin était peut-être à un degré inférieur.
Oxide rouge de plomb	$\dddot{P}b$	0,072	0,068 Crawf. et Kirvan. 0,059 Gadolin. 0,062 Lavois. et Lrplaee.	L'expérience sur le minium du commerce m'a donné 0,65, mais j'ai corrigé ce résultat eu égard au mélange de protoxide d'un tiers de son poids que j'ai cru y reconnaître.
Oxide blanc d'arsenic	$\dddot{A}s$	0,141		
Alumine anhydre	$\dddot{A}l$	0,200	0,185 Gadolin.	J'ai fait mon expérience sur de l'alumine précipitée de l'alun et déshydratée à chaleur rouge.
Deutoxide d'étain	$\ddot{S}t$	0,111	0,096 Crawford.	Préparé par l'acide nitrique. Voyez ci-dessus pour le résultat de

Silice (quartz)	$\overset{\prime\prime}{Si}$	0,179	0,195 Crawford (agathe).	J'ai fait mon expérience sur du quartz bien blanc.
Sulfure de fer ordinaire	$\overset{\prime}{Fe}$	0,135		
Sulfure de plomb (galène)	$\overset{\prime}{Pb}$	0,046		
Cinabre	$\overset{\prime\prime}{Hg}$	0,048		
Sulfure jaune d'arsenic	$\underline{As}$	0,105		
Chlorure de sodium	$Na\ Cl^2$	0,221	0,226 Gadolin.	J'ai opéré sur du sel marin du commerce purifié.
Chlorure de potassium anh.	$Ka\ Cl^2$	0,184	. . . . .	Résultat un peu douteux.
Chlorure de calcium anhydre	$Ca\ Cl^2$	0,194		
Deutochlorure de mercure	$Hg\ Cl^2$	0,069		
Protochlorure de mercure	$Hg\ Cl$	0,041		
Oxide rouge de fer hydraté	$2\overset{\cdots}{\underline{Fe}} + 3\dot{\underline{H}}$	0,188	. . . . .	La pureté de l'oxide employé est douteuse.
Alumine hydratée	$\overset{\cdots}{\underline{Al}} + 3\ \dot{\underline{H}}$	0,420		
Chaux hydratée	$\dot{Ca} + \dot{\underline{H}}$	0,300	. . . . .	Peut-être non tout-à-fait exempte d'humidité étrangère à son hydratation.
Potasse hydratée	$\dot{K} + \dot{\underline{H}}$	0,358		
Sous-carbonate de chaux	$\dot{Ca}\ \ddot{C}$	0,203	0,256 Crawford. 0,207 Gadolin.	J'ai opéré sur du marbre blanc bien pur.
Sous-carbon. de pot. anhydre	$\dot{K}\ \ddot{C}$	0,237		
Sous-carb. de soude anhydre	$\dot{Na}\ \ddot{C}$	0,306		

NOMS des SUBSTANCES.	FORMULES de leur composition selon Berzélius.	CHALEURS spécifiques selon mes expériences.	CHALEURS SPÉCIFIQUES indiquées par d'autres physiciens.	OBSERVATIONS.
Sulfate de chaux anhydre	$\dot{C}a\,\dddot{S}$	0,190	. . . . .	Gypse calciné.
Sulfate de potasse	$\dot{K}\,\dddot{S}$	0,169		
Sulfate de soude anhydre	$\dot{N}a\,\dddot{S}$	0,263		
Protosulfate de fer anhydre	$\dot{F}e\,\dddot{S}$	0,145		
Sulfate de cuivre anhydre	$\dot{C}u\,\dddot{S}$	0,180		
Sulfate de zinc anhydre	$\dot{Z}n\,\dddot{S}$	0,213		
Nitrate de potasse	$\dot{K}\,\underline{\dot{N}}$	0,269		
Nitrate de soude	$\dot{N}a\,\underline{\dot{N}}$	0,240		
Sulfate de chaux hydraté	$\dot{C}a\dddot{S} + 2\underline{\dot{H}}$	0,302	. . . . .	Albâtre gypseux.

J'ai fait aussi quelques expériences sur la chaleur spécifique de la glace, en comparant le refroidissement que le petit vase contenant de la glace dont la température était à plusieurs degrés au-dessous de zéro, produisait dans de l'esprit de vin contenu dans le vase extérieur, avec le réchauffement produit dans le même esprit de vin par le petit vase contenant une égale quantité d'eau, échauffée d'autant de degrés au-dessus de 0°; la moyenne de ces expériences, qu'on devrait cependant répéter par des intervalles de température plus grands que ceux dans lesquels j'ai opéré, m'a donné 0,92, résultat à peu près conforme à ceux de Kirwan et Dalton; Clément et Desormes ont trouvé 0,72 par des expériences d'un autre genre.

IIe PARTIE. *De la chaleur spécifique des corps composés relativement à la théorie atomique.*

Voici d'abord les considérations sur l'application de la loi de MM. Dulong et Petit aux corps simples que j'ai fait précéder, à la recherche qui forme l'objet de cette deuxième partie. Selon cette loi, telle que ses auteurs l'ont présentée, on attribue au soufre le poids de l'atome que M. Berzélius lui a assigné en prenant pour unité celui de l'oxigène, et on attribue à chacun des métaux, en général, le poids de l'atome que Berzélius admet actuellement, et qui est la moitié de celui qu'il leur avait assigné précédemment; la chaleur spécifique de ces corps, en prenant pour unité celle de l'eau à poids gal, multipliée par le poids de leurs atomes, est alors représentée à très peu près par le nombre constant 0,375.

En d'autres termes, la chaleur spécifique d'un atome de ces corps est 0,375 en prenant pour unité la chaleur spécifique d'un poids d'eau égal au poids d'un atome d'oxigène ; d'où il suit que si la même loi s'applique à l'oxigène, et si le rapport qu'on a adopté entre les atomes des différens corps et celui de l'oxigène est réellement celui qui existe entre les atomes auxquels la loi se rapporte, et qu'on peut appeler leurs *atomes thermiques*, la chaleur spécifique de l'oxigène à l'état solide devrait être 0,375 en prenant pour unité celle de l'eau à poids égal. C'est ce qu'on n'a pu encore vérifier par l'expérience, l'oxigène n'étant pas connu à l'état solide ; la fixation des atomes des corps relativement à celui de l'oxigène, qu'on a adoptée dans l'application de la loi dont il s'agit, a donc encore quelque chose d'arbitraire ; car il est clair que la règle de l'égalité de la chaleur spécifique des atomes se vérifierait également en doublant, triplant, etc., tous les atomes relativement à celui de l'oxigène, ou en en prenant la moitié, le tiers, etc., pourvu qu'on changeât en même temps le nombre constant dont nous avons parlé. Or, la chaleur spécifique du carbone, telle que nous l'avons trouvée, Crawford et moi, paraît indiquer qu'on doit en effet réduire l'atome du soufre à moitié de ce qu'on supposait, et ceux des métaux en général, sous le point de vue qui nous occupe. On ne peut douter, en effet, d'après les expériences de M. Dulong sur la chaleur spécifique des gaz, que l'atome de l'acide carbonique à l'état de gaz n'ait réellement la constitution que M. Berzélius lui attribue relativement au carbone et à l'oxigène, puisque la loi que j'ai indiquée dans le *Bulletin* de M. Férussac pour la

chaleur spécifique des gaz composés relativement aux gaz composans simples qui ont la même chaleur spécifique à volume égal, loi qui ne peut dériver que de l'identité même de la constitution de l'atome des gaz simples composans, s'y applique parfaitement. Ainsi, à identité de constitution, l'atome du carbone est réellement 0,764 de l'atome de l'oxigène, comme le suppose M. Berzélius. Le même rapport doit donc encore subsister entre les atomes du carbone et de l'oxigène, l'un et l'autre à l'état solide, pour que la loi de MM. Dulong et Petit y soit applicable. Maintenant nous avons vu que la chaleur spécifique du carbone à l'état solide est environ 0,25 ou un quart de celle de l'eau; or, 0,25.0,764 = 0,191 qui n'est qu'environ la moitié de 0,375. Le coefficient de la loi, pour qu'elle se vérifie dans le carbone, doit donc être réduit à la moitié de ce qu'ont admis MM. Dulong et Petit, et alors, l'application de la loi au soufre et aux métaux en général exige qu'on réduise les atomes thermiques de ceux-ci à l'état solide, relativement à celui de l'oxigène au même état, c'est-à-dire, selon toute probabilité, les atomes sous constitution semblable à celle de l'atome de l'oxigène qu'on prend pour unité, à la moitié de ceux qu'admet actuellement M. Berzélius, et auxquels s'appliquait la loi de MM. Dulong et Petit avec le coefficient 0,375. Ce coefficient devenant alors 0,1875, la chaleur spécifique du carbone devrait être, d'après la loi ainsi modifiée, $\frac{0,1875}{0,764} = 0,245$, fort peu différente de celle observée. On ne pourrait se refuser à cette conséquence qu'en supposant que l'atome du carbone à l'état solide fût autrement constitué que les

atomes des autres corps simples, en sorte que la loi de MM. Dulong et Petit n'y fût pas applicable, et renoncer ainsi à la généralité de cette loi, ce que je n'ai pas cru devoir faire sans preuves décisives. Au reste, la supposition que le système des atomes que j'adopte d'après cela représente les véritables rapports des atomes sous une même constitution, c'est-à-dire lorsqu'ils sont composés d'un même nombre d'atomes simples et indivisibles, et par conséquent entre ces derniers atomes même, n'entraîne pas, comme on aurait été porté à le croire avant les expériences de M. Dumas sur les vapeurs de soufre et de phosphore, la conséquence que les densités des gaz ou vapeurs que les différentes substances y comprises formeraient, dussent offrir les mêmes rapports; cela n'a pas lieu en particulier pour le soufre dont la densité de la vapeur devrait être, pour se conformer à l'atome du soufre, dans notre système, seulement la moitié de ce que suppose M. Berzélius, tandis que M. Dumas a trouvé au contraire le triple de cette dernière densité. Comme il n'y a aucune apparence que cette densité représente l'atome du soufre, de constitution analogue à celle de l'atome de gaz oxigène, et qui doit régler les proportions dans ses composés, il paraît en résulter que les gaz simples même peuvent présenter des divisions et des réunions d'atomes, comme cela a lieu dans la formation des gaz composés. Mais, sans doute, ces gaz, autrement constitués que le gaz oxigène, n'offriraient plus l'identité de chaleur spécifique à volume égal, que M. Dulong a reconnue dans les gaz simples qu'il a examinés. Au reste, cet écart est probablement

peu fréquent, et il est remarquable que la densité de la vapeur de mercure, selon les expériences de M. Dumas, soit conforme à l'atome de ce métal dans notre système.

Quant au rapport entre l'atome à l'état solide et l'atome à l'état gazeux pour l'oxigène et pour les substances qui, dans ce dernier état, soient supposées avoir la même constitution d'atome que l'oxigène, rien n'indique *à priori* quel est ce rapport; mais si l'on adopte le système que je propose ici, on peut en admettre comme une conséquence probable, que ce rapport est celui de l'identité, savoir que le gaz oxigène, s'il passait à l'état solide, retiendrait la même constitution d'atome qu'il a dans l'état de gaz. En effet, dans ce système, la chaleur spécifique de l'oxigène à l'état solide serait 0,1875, en prenant pour unité celle de l'eau à poids égal; or, je trouve, par un calcul fondé sur les expériences de Bérard et de Laroche relatives à la chaleur spécifique de l'oxigène de l'air comparée à celle de l'eau, que c'est aussi à peu près la chaleur spécifique de l'oxigène à l'état de gaz; et il est, en effet, probable que la chaleur spécifique d'un corps qui garde la même constitution d'atome ne doit pas différer beaucoup de l'un à l'autre état. Cela n'aurait pas eu lieu dans le système d'atomes auxquels MM. Dulong et Petit ont appliqué leur loi, car la chaleur spécifique de l'oxigène à l'état solide y aurait été supposée 0,375, et ainsi à peu près double de celle dont il jouit à l'état gazeux, ce qui aurait indiqué un changement de constitution d'atome, sans lequel on ne pourrait guère supposer que la chaleur spécifique d'un corps à l'état solide pût être plus grande qu'à l'état gazeux.

Je suivrai le nouveau système que je viens d'indiquer dans l'exposition de la manière dont j'ai étendu la loi des chaleurs spécifiques aux corps composés ; au reste, il sera toujours facile de traduire mes résultats relativement à tout autre système qu'on croirait devoir adopter.

Le résultat général de mes recherches à cet égard est, ainsi que je l'ai déjà annoncé, que la loi que j'avais déduite des expériences de M. Dulong pour la chaleur spécifique des gaz composés s'applique également à la chaleur spécifique des corps composés à l'état solide, savoir que la chaleur spécifique d'un atome composé, tel qu'il se trouve dans le corps à l'état solide, et en prenant pour unité celle d'un atome simple, donnée par la loi de MM. Dulong et Petit, est représentée par la racine carrée du nombre entier ou fractionnaire qui exprime combien d'atomes ou portions d'atomes simples de différentes espèces entrent dans la formation de cet atome composé, nombre que j'appelle, pour abréger, le *nombre constitutif* de l'atome composé ; qu'en conséquence la chaleur spécifique des corps composés en prenant pour unité celle de l'eau à poids égal, doit être multipliée d'abord par le poids de l'atome composé en prenant pour unité celui de l'oxigène, comme pour les corps simples, puis divisé par la racine carrée de ce nombre constitutif, pour obtenir le nombre constant que les corps simples nous présentent dans l'application de la loi de MM. Dulong et Petit, et qui, d'après la modification proposée ci-dessus, serait 0,1875 ; et que réciproquement, pour obtenir la chaleur spécifique d'un corps solide exprimée en prenant pour unité celle de l'eau à poids égal, il faut

multiplier la racine carrée du nombre constitutif par 0,1875, et diviser par le poids de l'atome composé. La probabilité de cette loi est fondée soit sur sa liaison avec celle déjà indiquée par l'expérience pour les corps à l'état gazeux, soit sur l'analogie de la constitution des atomes qu'on trouve devoir être admise dans les corps de composition chimique analogue, pour y satisfaire.

Mais voyons d'abord quelle est la constitution que cette loi nous conduit à attribuer à l'atome de l'eau même, à l'état solide ou liquide. Si l'on supposait que l'atome de l'eau en cet état fût le même que pour l'eau à l'état de vapeur, en représentant les atomes par les densités des gaz, il serait composé de 1 atome d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène ; ainsi son nombre constitutif serait 1,5, dont la racine carrée est 1,225; c'est là la chaleur spécifique qui appartient, selon toute probabilité à la vapeur de l'eau, en prenant pour unité celle d'un gaz simple ou de l'air à volume constant et égal, ainsi que je l'ai fait remarquer dans la note citée *Bulletin* de M. Férussac. En multipliant ce nombre 1,225 par 0,1875, et divisant par le poids de l'atome qui serait ici 0,5625, on devrait avoir 0,4084, pour la chaleur spécifique de l'eau à l'état solide ou de la glace, en prenant pour unité celle de l'eau à poids égal, au lieu que, même selon le résultat de Clément et Desormes, cette chaleur spécifique est au-dessus de 0,7. La constitution de l'atome que nous avons indiquée n'est donc pas admissible, dans notre système, pour l'eau à l'état solide. Mais si nous supposons que l'atome de la vapeur aqueuse se divise en quatre parties en passant à

l'état solide, le nombre constitutif sera quatre fois moindre, et sa racine carrée la moitié de la précédente; et comme, d'un autre côté, l'atome composé qui entre comme diviseur dans l'expression de la chaleur spécifique deviendra quatre fois moindre, la chaleur spécifique calculée en résultera double de la précédente; ce sera 0,8168, nombre moyen entre ceux indiqués par les différentes expériences pour la chaleur spécifique de la glace. Ce serait aussi là l'atome de l'eau liquide; mais la chaleur spécifique de celle-ci serait un peu plus grande, savoir, égale à 1, ce qui ne doit pas nous surprendre, puisque notre coefficient constant 0,1875 a été calculé par une moyenne d'après les chaleurs spécifiques des corps solides, et il est naturel de penser que, sous une même constitution, les atomes des corps jouissent d'une chaleur spécifique un peu plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide. L'atome de l'eau solide ou liquide serait ainsi formé de $\frac{1}{4}$ d'atome d'hydrogène et $\frac{1}{8}$ d'atome d'oxygène (1).

Si, au lieu du coefficient 0,1875 que nous avons adopté dans l'application de la loi de MM. Dulong et Petit, nous eussions retenu le coefficient double 0,375, la chaleur spécifique de la glace, calculée, aurait été 0,8168 en appliquant immédiatement notre loi à l'atome,

---

(1) Ces divisions des atomes gazeux d'un corps supposent que ces atomes sont composés de plusieurs atomes partiels, comme on est obligé de l'admettre dans la théorie atomique des gaz d'après les redoublemens de volume qui ont lieu en général dans la formation des gaz composés.

tel qu'il se trouve dans la vapeur aqueuse, sans aucune division. Mais la nécessité d'admettre une différence dans la constitution de l'atome entre la vapeur d'eau et l'eau à l'état solide et liquide, est indiquée, indépendamment de tout système, par la comparaison immédiate de la chaleur spécifique de la vapeur avec celle de l'eau et de la glace à poids égal. Celle de la vapeur de l'eau doit être, comme on a vu, 1,225, en prenant pour unité celle de l'air à volume égal et constant; en calculant d'après cela la chaleur spécifique de la vapeur, en prenant pour unité celle de l'eau à poids égal, sur la base de la chaleur spécifique de l'air dans la même unité selon Bérard et Delaroche, on trouve 0,3753, tandis que celle de l'eau est 1, et celle de la glace environ 0,8 d'après les expériences; si donc il n'y avait pas changement d'atome, le même atome aurait une chaleur spécifique beaucoup plus considérable à l'état solide ou liquide qu'à l'état de gaz, ce qui n'a aucune probabilité.

Voici maintenant les résultats auxquels j'ai été conduit par l'application de la loi proposée, relativement à la constitution de l'atome des différentes classes de composés, résultats qui m'ont présenté les analogies dont j'ai parlé. Il faut se rappeler à cet égard que, selon notre système, les atomes métalliques sont réduits, en général, à la moitié de ceux de M. Berzélius, et qu'en conséquence le nombre des atomes d'oxigène, de chlore, etc., pour chaque atome de métal dans les différentes classes, doit aussi être réduit à la moitié de celui admis par M. Berzélius.

Ainsi les oxides métalliques contenant, selon M. Ber-

zélius, 1 atome d'oxigène pour 1 atome de métal, ne contiennent, selon nous, qu'un demi-atome du premier pour un atome du second. Pour ces oxides j'ai trouvé qu'afin de satisfaire à notre loi d'après la chaleur spécifique observée, l'atome à l'état solide doit être supposé formé de $\frac{1}{2}$ atome de métal et $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxigène. Par exemple, pour le protoxide de plomb, le poids de l'atome du plomb étant, selon nous, 6,4725, en prenant pour unité celui de l'oxigène, ce qui est la moitié de ce que suppose M. Berzélius, le poids de l'atome de l'oxide, d'après la constitution indiquée, doit être 3,236 + 0,25 = 3,486; son nombre constitutif est $\frac{1}{2} + \frac{1}{4} = 0,75$ dont la racine carrée est 0,866, et le produit de celle-ci par 0,1875 est 0,1624; en divisant par 3,486, on obtient 0,0465 pour la chaleur spécifique calculée, peu différente de celle observée 0,049 ou 0,050. Cet exemple suffit pour donner une idée du calcul de tous les autres résultats de ce genre, dont on peut voir le détail dans le mémoire original. Ainsi, en calculant de la même manière la chaleur spécifique des autres oxides de composition analogue au protoxide de plomb, au nombre de six, contenu dans le tableau de mes expériences, y compris la chaux, on trouve des résultats assez rapprochés de ceux de l'observation pour qu'on en puisse rejeter les différences soit sur les erreurs des observations, soit sur les petits écarts, que la loi même, comme simplement approximative, peut présenter dans son application aux différentes substances; et cela en admettant pour tous ces six oxides la même constitution d'atome.

Les oxides métalliques contenant, selon M. Berzélius,

1 $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène pour 1 de métal, n'en contiennent dans notre système que $\frac{3}{4}$ d'atome pour 1 de métal. Je trouve que, pour satisfaire approximativement à la chaleur spécifique de trois de ces oxides contenus dans le tableau de mes expériences, on doit admettre que leur atome à l'état solide soit formé de $\frac{1}{4}$ d'atome de métal et $\frac{3}{16}$ d'atome d'oxigène. L'alumine fait exception à cette analogie; la constitution de l'atome, qui donne pour elle le nombre le plus rapproché de l'observation, est de $\frac{1}{2}$ atome de métal, et $\frac{3}{8}$ d'atome d'oxigène, en sorte qu'il y aurait ici une division de l'atome en deux de moins que dans les oxides analogues des autres métaux.

Les oxides contenant, selon Berzélius, deux atomes d'oxigène, n'en contiennent, selon nous, qu'un atome pour chaque atome solide de métal. D'après la chaleur spécifique de deux de ces oxides contenus dans le tableau, je trouve que leur atome à l'état solide doit être supposé formé de $\frac{1}{4}$ d'atome de métal et $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxigène.

Pour la silice, M. Berzélius admet encore actuellement 3 atomes d'oxigène pour 1 de silicium; mais, selon les recherches de M. Dumas, on ne doit probablement admettre qu'un seul atome d'oxigène pour un atome de silicium, ce qui entraîne la réduction de l'atome de silicium au tiers de celui adopté par Berzélius. La composition chimique de la silice devient ainsi analogue à celle des oxides dernièrement indiqués; mais je trouve que, pour satisfaire approximativement à la chaleur spécifique observée, il faut supposer son atome formé de $\frac{1}{2}$ atome de silicium et $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène. Ainsi il y aurait

ici une division d'atome en deux de moins que dans ses analogues, exception semblable à celle que l'alumine nous a présentée, relativement aux oxides des autres métaux de sa classe.

Dans la composition des sulfures, on doit, en général, dans notre système, retenir le même nombre relatif d'atomes admis par M. Berzélius, la réduction du poids de l'atome à moitié s'appliquant ici tant au soufre qu'au métal. Cela posé, je trouve que, pour satisfaire aux observations des chaleurs spécifiques, il faut supposer l'atome du sulfure de fer ordinaire composé de $\frac{1}{2}$ atome de métal et 1 de soufre; celui des sulfures de plomb et de mercure, dont la composition est analogue entre eux, de $\frac{1}{2}$ atome de métal et $\frac{1}{2}$ atome de soufre; et celui de sulfure jaune d'arsenic de $\frac{1}{2}$ atome de métal et $\frac{3}{4}$ d'atome de soufre.

Les chlorures de calcium et de sodium qui, selon Berzélius, contiennent 2 atomes de chlore pour 1 de métal, doivent, selon nous, se réduire à un seul atome de chlore. Pour satisfaire à leur chaleur spécifique observée, je trouve que la constitution de leur atome doit être de $\frac{1}{8}$ d'atome de métal et $\frac{1}{8}$ d'atome de chlore, au lieu que dans les oxides à un seul atome d'oxigène, l'atome est formé de $\frac{1}{4}$ d'atome de métal et $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxigène. Le deutochlorure de mercure aurait aussi une composition analogue à ces deux chlorures; mais la chaleur spécifique observée n'indique qu'une division en quatre de l'atome des deux composans, comme pour les oxides analogues.

Le chlorure de potassium aurait encore, selon

M. Berzélius, une composition analogue aux précédens, comme la potasse en aurait une analogue à celle de la soude et de la chaux; mais j'ai indiqué ailleurs des raisons de croire que la potasse et le chlorure de potassium ne contiennent réellement pour chaque atome de métal que la moitié en atomes d'oxigène et de chlore contenus dans les deux autres oxides et chlorures dont je viens de parler. Ainsi l'atome de potassium serait réduit au quart de celui admis par M. Berzélius, et son chlorure ne contiendrait que $\frac{1}{2}$ atome de chlore pour 1 de potassium. Dans cette hypothèse, je trouve que, pour satisfaire à sa chaleur spécifique, il faut supposer son atome à l'état solide formé de $\frac{1}{4}$ d'atome de potassium et $\frac{1}{8}$ d'atome de chlore; ainsi, il s'y trouverait la même fraction d'atome de chlore que dans les atomes des chlorures de sodium et de calcium réunie à une fraction double d'atome métallique. Il y aurait d'ailleurs dans l'atome de chlorure de potassium une division de plus que dans les oxides de composition analogue, tout comme dans les chlorures de sodium et de calcium relativement aux oxides de composition analogue à la leur.

Le protochlorure de mercure qui contient, selon M. Berzélius, pour 1 at. de mercure 1 at. de chlore, n'en contiendrait, selon nous, qu'un demi-atome, et sa composition serait par là analogue à celle que nous avons attribuée au chlorure de potassium; mais, d'après sa chaleur spécifique, telle que je l'ai observée, il n'y aurait dans la formation de son atome que division de l'atome métallique en deux, en sorte que son atome serait formé de $\frac{1}{2}$ atome de mercure et $\frac{1}{4}$ d'atome de

chlore, de même que les oxides de composition analogue ont leur atome formé de $\frac{1}{2}$ atome de métal et $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxigène; il y aurait ainsi la même relation entre le protochlorure de mercure et le chlorure de potassium qu'entre le deutochlorure de mercure et le chlorure de sodium.

Selon les résultats de mes expériences sur la chaleur spécifique de différens oxides hydratés, la plus grande partie des oxides en s'hydratant devraient subir, pour rendre notre loi applicable, une subdivision de leur atome relativement à ce qu'il était à l'état anhydre; mais comme ceux compris dans le tableau ci-dessus sont tous de composition différente, en sorte qu'on n'en peut déduire aucune analogie générale, je ne m'y arrêterai pas. J'ajouterai seulement que, d'après la chaleur spécifique que différens auteurs ont trouvée à l'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire à l'hydrate d'acide sulfurique, qui est environ 0,35, l'application de notre loi exigerait que son atome fût formé de $\frac{1}{8}$ d'atome de soufre à l'état d'acide sulfurique et $\frac{1}{8}$ d'atome d'hydrogène à l'état d'eau.

Il résulte aussi de notre loi appliquée aux sels dont j'ai déterminé la chaleur spécifique, que l'atome de la base subit des divisions ultérieures dans sa combinaison avec l'acide; mais le nombre de ces sels n'est pas suffisant pour établir à cet égard des analogies générales, si ce n'est relativement aux sulfates de composition analogue entre eux, ayant pour base des oxides à un seul atome d'oxigène selon M. Berzélius, ou $\frac{1}{2}$ at. selon nous, pour chaque atome de métal; la chaleur spécifique de ces sul-

fates s'accorde en général avec la supposition que l'atome de la base y subisse une nouvelle division en deux, en sorte que l'atome de ces sulfates soit formé de $\frac{1}{4}$ d'atome de métal à l'état d'oxide, et $\frac{1}{4}$ d'atome de soufre à l'état d'acide sulfurique.

D'après la chaleur spécifique du seul sel hydraté que j'aie examiné, savoir du sulfate de chaux hydraté, il y aurait encore division en deux de l'atome de sulfate de chaux anhydre, lors de la formation de cet hydrate.

J'ai dit aussi un mot, à la fin de mon mémoire, de la chaleur spécifique de l'alcool et de l'éther ordinaire, telle qu'elle résulte des expériences de différens physiciens, n'en ayant pas fait moi-même sur ces liquides. Je trouve que notre loi s'y applique, en supposant que leur atome à l'état liquide soit, comme pour l'eau, le quart seulement de leur atome à l'état gazeux, savoir tel qu'il est donné par la densité de leur vapeur; dans ce cas, en effet, la chaleur spécifique de l'alcool, calculée comme celle d'un corps solide, serait environ 0,55, et celle de l'éther 0,44; ces chaleurs spécifiques sont à celles dont ces corps jouissent réellement dans l'état liquide, savoir à peu près 0,65 pour l'alcool, et 0,52 pour l'éther, dans un rapport peu différent de celui qui existe entre la chaleur spécifique de l'eau à l'état de glace et la chaleur spécifique de l'eau liquide.

Quelque temps après que j'eus envoyé le mémoire dont je viens de donner l'extrait, pour son insertion dans

les *Mémoires de la Société italienne*, j'eus connaissance d'un mémoire de M. F.-E. Neumann, professeur de physique à Kœnigsberg, *sur la chaleur spécifique des minéraux* (*Annalen der physik und chemie* de Poggendorff, n° 9, de 1831). L'auteur y a déterminé, principalement par la méthode des mélanges qui est aussi celle que j'ai employée, la chaleur spécifique d'un grand nombre de minéraux, parmi lesquels il se trouve quelques-uns des composés que j'ai examinés. Dans un *post scriptum* à mon mémoire, je fais remarquer que la manière de procéder de M. Neumann et les corrections qu'il a appliquées aux résultats immédiats des expériences, quoique par une méthode de calcul différente, ont beaucoup d'analogie avec celles dont j'ai fait usage; et que les résultats qu'il a obtenus pour les substances que nous avons examinées l'un et l'autre, sont à peu près conformes à ceux que j'ai trouvés. Mais il n'a cherché à déduire de ces résultats aucune loi théorique pour la chaleur spécifique de chaque classe de corps composés. Il a cru seulement pouvoir en tirer ce principe général que le produit de la chaleur spécifique à poids égal par le poids de l'atome composé est constant dans chaque classe de composés analogues, quoique différent d'une classe à l'autre; ou, en d'autres termes, que la chaleur spécifique est la même pour chaque atome des corps semblablement composés, comme elle est la même, selon la loi de Dulong et Petit, pour chaque atome des corps simples; principe qui, comme il est facile de voir, n'est qu'une conséquence de la loi générale que j'ai cherché à établir, et par laquelle on rend raison de la

grandeur de ce produit dans les différentes classes, pourvu qu'on suppose que chaque classe ait une constitution d'atome semblable, ainsi que j'ai trouvé que cela avait lieu généralement dans l'application de ma loi. Les résultats de M. Neumann ne font donc que confirmer mes principes théoriques, et en multiplier les applications par le nombre considérable de minéraux dont il s'est occupé, quoiqu'il n'ait point cherché lui-même à lier ces résultats entre eux par une loi commune.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	756,16	+ 6,2	80	756,93	+ 6,2	75	757,58	+ 6,6	68	759,20	+ 2,7	95	+ 6,6	+ 2,7	Pluie et gresil.	O. fort.
2	762,86	+ 3,8	85	764,02	+ 5,	67	765,12	+ 6,0	62	667,86	+ 4,5	82	+ 6,0	+ 2,8	Nuageux.	N. O.
3	766,85	+ 3,2	84	764,75	+ 5,5	89	761,73	+ 6,1	98	758,16	+ 8,0	100	+ 8,0	+ 2,0	Couvert	S. O.
4	757,38	+ 9,5	100	758,2.	+ 10,1	96	759,44	+ 9,5	80	762,93	+ 4,5	88	+ 10,2	+ 4,5	Couvert.	O.
5	762,54	+ 3,0	90	761,70	+ 5,0	88	760,97	+ 6,3	89	760,33	+ 6,7	100	+ 6,7	+ 2,7	Couvert, brouillard.	S.
6	757,86	+ 6,8	100	756,08	+ 9,0	94	754,03	+ 8,5	85	750,28	+ 5,1	96	+ 9,0	+ 5,1	Couvert, brouillard.	S.
7	752,10	+ 4,7	95	752,53	+ 7,0	88	753,10	+ 6,7	80	751,23	+ 4,5	99	+ 7,0	+ 4,5	Couvert.	S. S. O.
8	741,00	+ 5,8	100	739,85	+ 7,3	100	739,85	+ 7,2	100	740,16	+ 5,5	100	+ 7,3	+ 5,5	Pluie.	S. S. E.
9	742,73	+ 4,0	100	743,36	+ 4,2	100	742,68	+ 6,0	98	741,10	+ 5,5	100	+ 6,0	+ 2,5	Couvert, brouillard.	N. O.
10	739,46	+ 5,0	99	740,23	+ 7,5	77	740,83	+ 7,6	82	744,43	+ 4,2	99	+ 7,6	+ 4,3	Nuageux.	S. O.
11	748,67	+ 4,0	99	748,50	+ 7,5	89	747,73	+ 8,0	88	744,90	+ 6,7	96	+ 8,0	+ 2,7	Nuageux.	S.
12	740,26	+ 7,5	100	739,93	+ 11,1	76	739,47	+ 11,1	79	744,46	+ 8,0	89	+ 11,1	+ 7,0	Couvert.	S.
13	754,96	+ 7,7	85	755,75	+ 11,0	80	756,00	+ 10,0	79	756,06	+ 5,6	99	+ 11,0	+ 5,6	Nuageux.	S. O.
14	752,97	+ 2,3	88	751,70	+ 6,5	71	750,45	+ 7,3	71	747,85	+ 7,0	80	+ 7,3	+ 1,3	Nuageux.	E. S. E.
15	744,40	+ 8,7	95	749,85	+ 8,9	70	753,50	+ 9,0	65	754,74	+ 5,0	93	+ 9,0	+ 5,0	Couvert.	O. S. O. fort.
16	753,02	+ 6,8	100	753,28	+ 8,5	100	753,97	+ 9,5	99	755,96	+ 8,3	100	+ 9,5	+ 6,8	Couvert, brouillard.	S. O.
17	753,16	+ 9,0	91	750,60	+ 11,2	84	747,12	+ 11,5	90	746,47	+ 9,2	84	+ 11,5	+ 8,2	Couvert.	S. fort.
18	753,47	+ 8,5	89	754,43	+ 10,5	73	755,22	+ 10,0	69	755,34	+ 9,0	94	+ 10,5	+ 7,5	Nuageux.	O. S. O.
19	751,90	+ 7,5	100	750,10	+ 7,5	100	747,28	+ 7,9	100	749,94	+ 8,2	92	+ 8,2	+ 7,0	Pluie.	S. faible.
20	759,44	+ 5,9	83	761,60	+ 8,0	79	762,52	+ 8,8	72	763,20	+ 5,8	93	+ 8,8	+ 5,8	Nuageux.	O. N. O.
21	762,18	+ 5,0	93	761,33	+ 7,4	82	759,38	+ 8,2	76	759,44	+ 8,7	93	+ 8,7	+ 5,0	Nuageux	S.
22	757,40	+ 6,8	98	755,30	+ 10,8	68	754,65	+ 11,3	74	760,96	+ 8,3	85	+ 11,3	+ 6,0	Couvert.	S. O. fort.
23	760,26	+ 9,0	99	760,00	+ 11,9	95	760,14	+ 12,7	92	762,25	+ 12,5	96	+ 12,7	+ 8,2	Couvert.	S. O. fort.
24	764,43	+ 11,8	98	763,50	+ 13,3	93	762,66	+ 13,8	88	762,44	+ 12,5	88	+ 13,8	+ 11,5	Couvert.	S. O.
25	762,93	+ 11,0	98	763,46	+ 12,2	94	763,58	+ 12,5	98	765,20	+ 10,5	100	+ 12,5	+ 10,5	A demi-couvert.	O.
26	762,00	+ 10,5	97	760,40	+ 12,3	82	760,74	+ 12,6	75	760,62	+ 10,8	83	+ 12,6	+ 10,0	Couvert.	S. O. fort.
27	749,30	+ 9,7	89	759,75	+ 11,5	82	858,80	+ 12,7	83	757,73	+ 9,4	98	+ 12,7	+ 9,2	Couvert.	O. S. O.
28	752,60	+ 9,5	63	750,76	+ 11,5	65	747,73	+ 13,4	70	750,46	+ 6,0	78	+ 13,4	+ 6,0	Couvert.	S. O.
29	759,98	+ 4,7	89	762,15	+ 4,0	64	763,60	+ 4,4	58	766,36	+ 2,5	74	+ 5,2	+ 2,5	Nuageux.	N. fort.
30	767,00	+ 2,0	82	762,04	+ 4,0	70	765,70	+ 4,5	65	765,64	+ 0,3	86	+ 4,5	+ 0,3	Nuageux	N. O.
31	765,07	— 1,0	98	764,55	+ 2,5	84	763,70	+ 3,0	63	764,03	+ 0,2	78	+ 3,0	— 2,2	Nuages clairs.	E.
1	753,89	+ 5,2	93	753,77	+ 6,8	87	753,53	+ 7,1	84	753,57	+ 5,1	96	+ 7,4	+ 3,7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	751,23	+ 6,8	93	751,57	+ 9,1	82	751,32	+ 9,3	81	751,89	+ 7,3	92	+ 9,5	+ 5,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,330
3	761,19	+ 7,2	91	760,32	+ 9,2	79	760,06	+ 9,9	76	761,38	+ 7,4	87	+ 10,0	+ 6,1	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 6,535
	755,62	+ 6,4	92	755,38	+ 8,4	83	755,14	+ 8,8	81	755,80	+ 6,6	91	+ 9,0	+ 5,2	Moyennes du mois, +7,1.	

Mémoire sur la Constitution de l'Ether et de ses Combinaisons;

PAR M. JUSTUS LIEBIG.

Traduit de l'allemand par M. Horace Demarçay.

Déjà depuis long-temps on connaît la composition atomique de l'éther, de l'alcool et de leurs combinaisons; mais, sur la manière dont ces élémens sont combinés entre eux, on n'a encore que des données plus ou moins vraisemblables.

Occupé à faire pour un dictionnaire de chimie l'article *Éther*, je me vis conduit à soumettre à un examen attentif tous les faits avancés en faveur de l'une ou de l'autre des théories proposées, et cet examen m'amena à quelques expériences qui me parurent résoudre la question d'une manière satisfaisante et décisive. J'en ai conclu qu'on devait considérer l'éther comme l'oxide d'un radical composé de 4 atomes de carbone et 10 atomes d'hydrogène, vue qui s'accorde avec la théorie développée par M. Berzélius. (*Ann. de Phar.*, vol. VI, p. 173.)

M. Gay-Lussac a le premier démontré par le poids spécifique du gaz oléfiant et de la vapeur d'eau, qu'on peut regarder l'éther et l'alcool comme des combinaisons de ces deux corps; il a prouvé que le poids spécifique de la vapeur d'alcool est juste le moyen arithmétique du poids spécifique de la vapeur d'éther et de celui de la apeur d'eau. M. Gay-Lussac n'appliqua pas cette obser-

vation à expliquer la constitution de l'alcool et de l'éther, il s'en servit pour prouver l'exactitude de l'analyse et des poids spécifiques trouvés, et comme d'un tableau pour rendre ces vérités palpables. Il considéra alors l'alcool et l'éther comme des combinaisons ternaires dans lesquelles le carbone, l'hydrogène et l'oxigène se trouvent dans des proportions telles qu'ils peuvent se réduire sous certaines conditions en éther et eau, ou en eau et gaz oléfiant.

Cette opinion adoptée par MM. Dumas et Boullay dans leur beau travail sur les éthers, fut développée par eux en une théorie générale. Déjà, avant ces chimistes, Hennel, dans son travail sur l'huile de vin et l'acide sulfovinique, avait cherché à prouver que l'acide sulfovinique était une combinaison de gaz oléfiant avec l'acide sulfurique.

MM. Dumas et Boullay considèrent le gaz oléfiant comme analogue dans ses combinaisons à l'ammoniaque; ils regardent l'éther et l'alcool comme de véritables hydrates de ce gaz, et les combinaisons de ces hydrates avec les oxacides comme des combinaisons du premier hydrate (l'éther) avec ces oxacides anhydres. Les éthers formés avec les hydracides, ils les regardent comme des combinaisons du gaz oléfiant avec les acides correspondans.

Décompose-t-on ces éthers par les alcalis, l'acide se combine à l'alcali, et on obtient de l'alcool. Au moyen de leurs analyses ils expliquent ce fait d'une manière satisfaisante : au moment de sa séparation, l'éther se combine à une certaine quantité d'eau et forme avec elle le second hydrate du gaz oléfiant, l'alcool.

Cette théorie fut soutenue par la manière dont on en-

visageait alors la composition de l'acide sulfovinique et principalement par l'analyse que firent MM. Dumas et Boullay du corps blanc formé par l'action du gaz ammoniaque sur l'éther oxalique, et des autres produits qu'on obtient en même temps. L'observation faite vers le même temps du pouvoir que possède l'acide sulfurique d'absorber une grande quantité de gaz oléfiant et de former ainsi de l'acide sulfovinique, semble lever toutes les objections. Les combinaisons de chloride de platine avec le gaz oléfiant, décrites par Zeise, étaient de nouvelles preuves de cette théorie qui éloignaient tous les doutes.

Les combinaisons du gaz oléfiant et de l'éther sont, d'après la théorie de MM. Dumas et Boullay, exprimées par les formules suivantes :

$C_4 H_8 + H_2 O =$ éther,
$C_4 H_8 + 2 H_2 O =$ alcool,
$(C_4 + H_8 + H_2 O) + \bar{A} =$ éther acétique,
$C_4 H_8 + 2 Cl H =$ éther muriatique,
$C_4 H_8 + 5 O 3 =$ acide sulfovinique,
$2 C_2 H_4 + 2 CO_2 + H_2 O =$ sucre de canne,
$2 C_2 H_4 + 2 CO_2 + 2 H_2 O =$ sucre de raisin.

Depuis ce temps, de nouvelles recherches faites avec le plus grand soin sur les acides sulfovinique, phosphorique et un autre du même genre ont paru, et il a été prouvé que ces acides contiennent, non du gaz oléfiant, mais de l'alcool ou de l'éther combiné aux acides correspondans ; j'ai été, en outre, conduit par quelques observations et par l'analyse du phosphovinate de baryte à conclure qu'on peut regarder l'éther combiné à l'acide

phosphorique comme un oxide, lequel oxide perd son eau d'hydrate, celle avec laquelle il formait l'alcool, en même temps que le sel perd son eau de cristallisation. Le phosphovinate de baryte supporte une température de 200 degrés sans être décomposé; le sel cristallisé perd alors 30,576 p. cent = 13 atomes d'eau, mais sec, ce sel en reprend presque instantanément un atome. Le sel séché à 200 degrés est composé d'acide phosphovinique, d'éther et de baryte; mais a-t-il été exposé à l'air, à la température ordinaire, l'analyse indique une combinaison d'acide phosphorique de baryte et d'alcool. Des 13 atomes d'eau 1 par conséquent est partie intégrante du sel, et les 12 autres atomes forment son eau de cristallisation. (*Annalen der Pharmazie*, t. VI, p. 151.)

Immédiatement après je reçus de M. Berzélius communication d'une nouvelle théorie qu'il s'était formée sur la manière dont les élémens de l'éther et de l'alcool sont combinés entre eux. J'examinai cette théorie avec d'autant plus d'attention, qu'elle contenait, par rapport à la constitution de l'éther, le développement complet de l'idée que m'avaient suggérée mes observations sur l'acide phosphovinique.

Partant d'un même point de vue, M. Berzélius conclut de la composition de l'acide éthérosulfurique découvert par M. Magnus, et de la différence qui existe entre cet acide et l'acide sulfovinique, que le produit combiné dans ces acides à l'acide sulfurique, ne peut être considéré comme un hydrate du gaz oléfiant; car « la différence entre la « composition des deux acides repose dans ce que l'un « contient un atome d'eau de plus que l'autre; mais « pourtant la proportion de l'acide sulfurique à l'éthé-

« rine (combinaison hypothétique de C_4 avec H_8) est « égale dans les deux acides. Il est donc clair que cet « atome d'eau de plus combiné dans l'un des sels au « sulfate d'éthérine, n'y est pas contenu comme eau de « cristallisation, mais sous une tout autre forme, qui ne « peut être autre chose qu'une forme d'éther. Il suit na- « turellement de là, que l'alcool et l'éther ne sont pas « des hydrates d'une seule et même base, quoique leur « composition les laisse représenter ainsi. Il est donc « impossible que les formules adoptées depuis soient « exactes ; et l'alcool et l'éther, d'après les considéra- « tions énoncées à l'instant, retombent dans la classe « des oxides à radicaux composés, et doivent être re- « présentés, l'alcool par $C_2 H_6 + O$, et l'éther par « $C_4 H_{10} + O$; le radical de l'alcool serait donc $C_2 H_6$, « et celui de l'éther $C_4 H_{10}$. » (Berz., *Pogg. Ann.*, vol. XXVIII, p. 626.)

Aussi loin que nos expériences conduisent jusqu'ici on n'a aucune raison décisive pour donner la préférence à l'une ou l'autre des théories présentées, car cette explication de la différence existant entre l'acide sulfovinique et l'acide éthérosulfurique, est interdite par une quantité de faits, lesquels, d'un autre côté, donnent une grande vraisemblance à la théorie de MM. Dumas et Boullay. C'est à cause de ces faits que M. Berzélius nomme sa manière de voir individuelle, dans ce sens, qu'on ne peut ni être persuadé de son incontestable vérité, ni la persuader aux autres. Mais on verra, dans la suite de ce Mémoire, que cette théorie appartient aux mieux fondées de la chimie, et qu'aucune autre aussi bien constatée ne peut lui être opposée.

Comme objection directe contre l'exactitude des nouvelles vues de M. Berzélius sur la constitution de l'éther, on peut avancer la manière dont l'éther oxalique est décomposé par l'ammoniaque et la composition du corps blanc formé, tels que ces deux points ont été examinés par MM. Dumas et Boullay.

L'éther oxalique consiste, d'après ces chimistes, en acide oxalique anhydre $= C_2 O_3$ en combinaison avec de l'éther, le premier hydrate du gaz oléfiant $= C_4 H_8 + H_2 O$. Met-on de l'ammoniaque en contact avec cet éther oxalique, la moitié du gaz oléfiant se combine à toute l'eau contenue dans le corps $= C_2 H_4 + H_2 O$ pour former de l'alcool qui se sépare, tandis qu'un demi-atome d'ammoniaque se combine à l'acide oxalique et au gaz oléfiant restant. Ils nomment ce nouveau corps oxalovinate d'ammoniaque, et prouvent l'exactitude de cette composition par la quantité d'alcool formé, laquelle n'est que moitié de celle qu'on devrait obtenir, et par l'estimation qu'ils donnent du rapport entre l'azote et le carbone dans ce corps; ils obtiennent en effet par la combustion avec l'oxide de cuivre, de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 8.

Les combinaisons particulières produites en traitant le chloride de platine par l'alcool, et la conclusion que Zeise a tirée de leur composition, savoir, qu'elles étaient une combinaison de gaz oléfiant avec un chlorure métallique, sont une autre preuve contre la nouvelle théorie.

D'après la composition et la formation de ces combinaisons, faits contre lesquels il n'y a jusqu'à présent aucun doute à élever, on doit considérer l'alcool et l'éther comme des hydrates de gaz oléfiant ou d'une com-

position isomérique (l'huile de vin, l'éthérine), puisque nous voyons ici de véritables éliminations d'eau produites par des affinités ordinaires. Nous devons nécessairement admettre si l'acide oxalovinique est une combinaison d'acide oxalique anhydre et de gaz oléfiant, que l'acide sulfovinique et l'acide éthérosulfurique contiennent de même du gaz oléfiant avec plus ou moins d'eau d'hydrate.

Dans l'hypothèse que l'éther est l'oxide d'un radical $C_4 H_{10} + O$, on ne peut expliquer la formation de l'acide oxalovinique et des combinaisons de platine mentionnées, ou bien l'explication prend une forme si invraisemblable qu'elle doit être rejetée.

Un troisième argument décisif contre la nouvelle théorie est l'expérience d'Hennel, qui a obtenu du sulfovinate de potasse avec de l'acide sulfurique qui avait absorbé 80 fois son volume de gaz oléfiant.

Partageant les idées de M. Berzélius sur la composition des atomes organiques, et pénétré de l'exactitude de ses observations, j'étais certain que l'expérience donnerait la clef de ces difficiles questions. J'ai été ainsi conduit à des recherches sur la propriété que possède l'acide sulfurique d'absorber le gaz oléfiant, sur les combinaisons de chloride de platine, de zinc, de même qu'à l'analyse du corps nommé oxalovinate d'ammoniaque et à celle des sucres.

De nouvelles observations ont fait connaître que l'acide sulfurique possède non-seulement la propriété de condenser les vapeurs d'eau, mais encore celle d'absorber avec avidité les vapeurs d'alcool et d'éther. Le gaz oléfiant, tel qu'on le prépare ordinairement au moyen

de l'alcool et de l'acide sulfurique, est toujours saturé de vapeurs d'esprit de vin et de vapeurs d'éther, dont on ne l'a pas jusqu'à présent séparé. J'ai fait passer le gaz obtenu d'abord à travers de la potasse caustique, et ensuite par l'appareil à potasse déjà connu, qu'on emploie pour les analyses organiques, rempli d'acide sulfurique concentré; mon but était de retenir ainsi toutes les vapeurs d'éther et d'alcool mêlées au gaz oléfiant.

En effet, j'obtins par cette disposition un gaz qui ne possédait que très faiblement cette odeur éthérée désagréable qu'il a ordinairement et qui jouissait de toutes les propriétés qui caractérisent le gaz oléfiant. J'en remplis cinq cloches graduées sous lesquelles j'introduisis sur le mercure une quantité d'acide sulfurique concentré et incolore, telle que pour 80 à 120 volumes de gaz il se trouvait 5 volumes d'acide sulfurique.

Au bout de deux jours, l'acide sulfurique (c'est-à-dire les 5 volumes) avaient absorbé 7 volumes de gaz; pendant 3 semaines de durée, l'absorption n'augmenta pas du tout. Un volume d'acide sulfurique absorbe donc 1,4 vol. de gaz oléfiant; après 3 semaines, il prend une couleur rouge, d'où l'on peut justement conclure qu'il y a eu décomposition du gaz. Cette expérience est, en outre, en opposition directe avec celle de M. Faraday; mais dans son expérience pour laquelle M. Faraday n'entre pas dans d'autres détails, si un volume d'acide sulfurique a été mis en contact avec plusieurs centaines de volumes de gaz oléfiant *ordinaire* dont 80 à 86 volumes ont été absorbés, 79 ou 84 volumes du gaz absorbé appartiennent sans aucun doute à la vapeur d'alcool et d'éther mêlée au gaz oléfiant.

De cette expérience on peut, je crois, conclure qu'il n'y a aucune affinité particulière entre l'acide sulfurique et le gaz oléfiant : c'est la même faculté que l'acide sulfurique partage avec l'alcool et d'autres liquides.

Parmi les combinaisons particulières formées par l'action réciproque du chlorure de platine et de l'alcool, la combinaison double de chloride de platine avec du chlorure de potassium est la seule qu'on puisse obtenir entièrement pure pour des recherches analytiques. Elle a été analysée par Zeise, et, comme la description le prouve, avec un rare soin. Son analyse est une preuve de la valeur extraordinaire de cette conscience qui n'inscrit que les nombres donnés véritablement par l'analyse, quelles que soient les conséquences et les idées que l'observateur, selon les vues théoriques du temps, en aurait tirées.

Zeise considère ce sel double comme une combinaison de chloride de platine, de chlorure de potassium et de gaz oléfiant ; sa composition théorique est, d'après lui, celle-ci :

2 at.	platine.....	2466,5200	53,157203
4	chlore.....	885,3000	19,079542
1	potassium....	489,9160	9,539773
2	chlore.....	442,6500	10,558424
4	carbone.....	305,7440	6,589242
8	hydrogène...	49,9184	1,075816
		4640,0484	100,000000

D'après cette analyse, ce sel ne contient pas d'oxigène, et chauffé à l'état sec, il ne devrait donner, par sa dé-

composition, que de l'acide hydrochlorique et de l'hydrogène carboné. Mais une expérience fort simple prouve que cette composition n'est pas exacte, car échauffe-t-on ce sel jusqu'à ce que de 100 à 110° il n'éprouve plus aucune diminution de poids, et élève-t-on alors la température, on remarque que ce sel se noircit et donne en même temps une quantité bien visible d'une liqueur, laquelle possède une odeur d'éther impossible à méconnaître, se mêle à l'eau, et, eu égard à sa grande quantité, n'est autre chose que de l'eau. Zeise lui-même, en échauffant le sel bien sec jusqu'à ce qu'il se noircît, obtint une grande quantité d'humidité.

Il suit de là, que ce sel ne contient point de gaz oléfiant considéré comme tel, mais bien une combinaison oxigénée, et ses expériences analytiques prouvent d'une manière incontestable que cette combinaison oxigénée n'est autre chose que de l'éther. Zeise, dans ses expériences, a obtenu les résultats suivans :

	Platine.	Chlorure de potassium.	Carbone.	Hydrogène.
I.	51,3326	20,375	7,1520	1,53259
II.	51,2540	19,744	6,9455	1,64035
III.	50,4535	»	6,8861	1,19870
IV.	50,198	»	6,6191	1,04169
V.	52,5659	»	5,7113	1,42120
VI.	»	»	»	1,05310
Moy.	51,1796	20,059	6,6623	1,31460

Par conséquent, il a obtenu :

Platine.....	51,1796
Chlore.....	18,3610
Chlorure de potassium..	20,059
Carbone.....	6,623
Hydrogène.....	1,314
	97,5366

On a ici une perte de 2 $\frac{1}{2}$ pour cent qui, dans une analyse faite avec autant de soin, ne peut être expliquée par la composition supposée. Cette perte, comme l'expérience citée ci-dessus le démontre, n'est autre chose que l'oxigène, partie constituante du sel; et en calculant d'après le résultat de l'expérience, sans suivre une vue théorique, l'analyse en nombres atomiques, on obtient les proportions suivantes :

			Calculé.	Trouvé.
2 at.	platine	2466,520	51,89	51,179
4	chlore.....	885,300	18,62	18,36
2	potassium..	489,916	19,62	20,059
2	chlore.....	442,650		
4	carbone ...	305,744	6,44	6,662
10	hydrogène..	62,397	1,31	1,314
1	oxigène....	100,000	2,10	2,420
			100	100

Ce résultat démontre que la composition de ce sel, au lieu de contredire la nouvelle théorie sur la constitution des éthers, rentre comme un argument en sa faveur. Il est probable et possible que l'oxigène est autrement partagé dans ce sel que la formule ne l'indique; qu'il est,

par exemple, combiné à une partie de platine. Au reste, cela n'a aucune influence sur la théorie ; il nous suffit de savoir avec certitude que le radical de l'éther (C_4 H_{10}) est contenu dans cette combinaison, et que, soit comme oxide, c'est-à-dire comme éther, soit comme combiné à une portion de chloride de platine, il est partie constituante du sel.

Je vais maintenant lever la troisième objection, celle qui semble le plus en opposition avec la nouvelle théorie ; j'arrive aux recherches sur le corps nommé oxalovinate d'ammoniaque. J'avoue que j'ai été étonné du résultat de mon analyse, puisque ce corps n'est autre chose que de l'oxamide dans un état de pureté parfaite.

Ce corps se forme non-seulement si l'on fait passer du gaz ammoniaque sec sur de l'éther oxalique, mais il est encore produit si l'on mêle cet éther avec de l'ammoniaque caustique liquide en les secouant fortement ensemble. Le mélange, d'abord clair, s'échauffe, et il se forme aussitôt après un précipité d'un blanc éclatant. Il est indifférent d'employer de l'éther oxalique pur ou une substance contenant de l'alcool ou de l'éther; on peut se servir, sans aller plus loin, du produit qu'on obtient par la distillation d'une partie d'oxalate acide de potasse avec une partie d'alcool. Pour obtenir ce corps blanc entièrement pur, il faut le laver d'abord dans l'eau, puis ensuite dans l'esprit de vin. Si l'on n'emploie pas d'esprit de vin, le corps conserve une faible odeur d'éther provenant du sulfate d'éthérine, qui, comme Sérullas l'a trouvé, accompagne toujours l'éther oxalique dans sa préparation. D'ailleurs cette odeur se perd sans em-

ployer l'alcool si l'on fait sécher le corps pendant quelque temps à une chaleur de 100 degrés.

Les propriétés de ce produit sont celles de l'oxamide; il est peu soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et l'éther; à une chaleur douce, il se sublime sans laisser de résidu; par une plus forte chaleur, on remarque une odeur sensible d'acide cyanique.

Brûlé avec de l'oxide de cuivre, il donne un mélange de gaz contenant, pour 3 volumes, 2 volumes d'acide carbonique et 1 d'azote, ainsi juste la même proportion que dans le cyanogène et l'oxalate d'ammoniaque.

Échauffé avec les alcalis, il se décompose en acide oxalique et ammoniaque sans traces d'esprit de vin. L'acide sulfurique le décompose, avec l'aide de la chaleur, en ammoniaque qui se combine à l'acide, et en un mélange de gaz composé de volumes égaux d'acide carbonique et d'oxide de carbone. Cette décomposition a lieu sans que l'acide sulfurique se noircisse.

0,914 d'oxamide donnèrent 0,380 d'eau et 0,902 d'acide carbonique. Sa composition est donc :

Azote.....	31,5811
Carbone.....	27,2727
Hydrogène....	4,6169
Oxigène.....	36,5292

Calcule-t-on d'après ces nombres la composition théorique, on trouve :

2 at.	azote.....	= 177,036	31,9064
2	carbone.....	= 152,874	27,5547
4	hydrogène....	= 24,959	4,4982
2	oxigène.....	= 200,000	26,0451

Fait-on passer de l'oxamide à l'état gazeux à travers un tube de verre chauffé au rouge, long de 2 pieds, il est entièrement décomposé sans déposer de carbone; à une extrémité refroidie du tube, il se rassemble une liqueur épaisse, oléagineuse, qui se prend bientôt en une masse blanche. Il se dégage du carbonate d'ammoniaque, de l'acide prussique et un gaz inflammable qui est indubitablement de l'oxide de carbone.

Ce sublimé blanc, incolore, cristallisé, se dissout dans l'eau très facilement et sans résidu. La dissolution a une saveur fraîche, semblable à celle du salpêtre, et donne avec l'acide nitrique un précipité épais, blanc, cristallin; ce sublimé est donc de l'urée entièrement pure. La décomposition de l'oxamide s'explique d'une manière satisfaisante d'après sa composition. Prenant 4 atomes, on trouve :

1 atome	d'urée.....	$= 2C$	$+ 4N$	$+ 8H$	$+ 2O$
1	acide prussique..	$= 2C$	$+ 2N$	$+ 2H$	
2	acide carbonique.	$= 2C$	$+$		$4O$
2	oxide de carbone.	$= 2C$	$+$		$2O$
1	ammoniaque....	$=$		$2N + 6H$	
4 at.	oxamide.....	$= 8C$	$+ 8N$	$+ 16H$	$+ 8O$

Demande-t-on maintenant de quelle manière l'oxamide se forme par le mélange de l'éther oxalique et de l'ammoniaque, cette question se résout facilement par la décomposition suivante :

L'éther oxalique est une combinaison d'atomes égaux d'acide oxalique ($C_2 O_3$) et d'éther ($C_4 H_{10} O$) $= 6C + 10H + 4O$; de plus, 1 at. d'ammoniaque $= 6H + 2N$, nous avons pour somme $6C + 6H + 4O$

$+ 2 N$, il se forme 1 at. d'alcool $= 4 C + 12 H + 2 O$; retranchant, il reste 1 at. oxamide $= 2 C + 4 H + 2 O + 2 N$.

On voit facilement ici que la formation de l'alcool résulte d'une décomposition réciproque de l'ammoniaque et de l'acide oxalique. Ces deux corps mis en présence l'un de l'autre se décomposent en oxamide et en eau, et cette eau formée d'un atome d'oxigène de l'acide oxalique et de 2 atomes d'hydrogène pris à l'ammoniaque, se combine à l'éther et forme de l'esprit de vin. Si l'acide ne pouvait être décomposé par l'alcool, il en résulterait ou qu'il n'y aurait aucun changement de nature, comme avec les éthers acétique et formique anhydres, ou bien que de l'éther seul serait séparé.

La décomposition de l'éther oxalique par l'ammoniaque mérite cependant des recherches plus profondes; car en se servant de gaz ammoniaque sec, précaution qui n'a pas été indiquée par MM. Dumas et Boullay, la décomposition de l'éther oxalique anhydre n'est pas complète. Il y a bien formation d'une petite quantité d'oxamide; mais, d'un autre côté, il se produit un nouveau composé inconnu jusqu'ici, un éthéroxalate à base d'ammoniaque, analogue aux éthérosulfates de M. Magnus. Dans ces circonstances, il reste beaucoup d'éther oxalique indécomposé, et même en appuyant l'action de l'ammoniaque par la chaleur, la quantité d'oxamide et d'éthéroxalate n'augmente pas, la masse fond en un liquide transparent sur lequel nage l'oxamide, et peu à peu tout l'éthéroxalate se volatilise, tandis que l'oxamide reste dans la cornue. Avec l'éthéroxalate qui se sublime, il distille de l'éther oxalique, et comme dans cette

expérience la distillation a dû se faire dans une atmosphère de gaz ammoniaque, il paraît que l'éther oxalique et le gaz ammoniaque n'agissent point l'un sur l'autre sans le concours de l'eau ou de l'alcool. En effet, la formation de l'éthéroxalate d'ammoniaque me paraît provenir de ce que l'éther oxalique employé retenait encore une trace d'alcool; si on verse de l'éther oxalique pur dans de l'alcool absolu saturé de gaz ammoniaque sec, il n'y a pas de formation d'oxamide, le liquide reste parfaitement transparent, et par l'évaporation, on en retire de beaux cristaux d'éthéroxalate d'ammoniaque. Ce sel est très soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise par le refroidissement d'une solution saturée à chaud ou par l'évaporation. La chaux et les alcalis en dégagent de l'ammoniaque, et il se forme des éthéroxalates de ces bases. L'éthéroxalate d'ammoniaque se fond à une très douce chaleur; fondu, il coule comme de l'eau et se sublime sans dégagement d'ammoniaque et sans décomposition. Il est bien clair que la formation de l'éthéroxalate d'ammoniaque ne change aucunement la théorie que je viens d'exposer, elle explique au contraire parfaitement sa production comme composé d'éther oxalique et d'oxalate d'ammoniaque. Je ne me suis pas occupé d'un examen plus étendu de ce sel quoiqu'il me paraisse le mériter, il me suffit d'avoir prouvé que l'unique argument décisif contre la nouvelle théorie, c'est-à-dire le composé tel qu'il a été décrit par MM. Dumas et Boullay, n'existe pas.

Joint-on à ces expériences le fait incontestable de la décomposition de l'alcool, *mais non de l'éther*, par les chlorides, qui, comme le chlorure de phosphore, le

chlorure d'arsenic, etc., décomposent l'eau avec une grande force, on en conclura indubitablement :

1° Que l'hypothèse de MM. Dumas et Boullay sur la constitution de l'éther, hypothèse d'après laquelle ce corps ne serait qu'un hydrate de 4 atomes de gaz oléfiant, n'est appuyée par aucun fait, que l'expérience ne s'accorde pas avec elle, et par conséquent la repousse.

2° Que la seule théorie bien fondée, qui ne soit contredite par aucun fait, et qui explique, au contraire, d'une manière satisfaisante tous les phénomènes observés dans ces combinaisons, est celle qui regarde l'éther comme le premier oxide d'un radical composé, $C_4 H_{10}$.

Je ne doute pas qu'on ne parvienne à obtenir le radical de l'éther, c'est-à-dire cette combinaison de $C_4 H_{10}$ pure de tout autre corps. J'ai fait avec de l'éther ordinaire et du potassium quelques expériences superficielles, mais qui ne m'ont donné aucun résultat décisif.

Le potassium ne décompose l'éther qu'extrêmement lentement; il se forme à l'accès de l'air par l'influence de la potasse anhydre obtenue, de nouveaux produits qui compliquent la séparation du radical.

Sans communication avec l'air, le potassium se couvre très vite d'une croûte de potasse, et toute décomposition cesse. La manière dont le potassium agira envers l'éther hydrochlorique, combinaison du radical $C_4 H_{10}$ avec Cl_2, prouvera bientôt le plus ou moins de vraisemblance de cette supposition, puisque le nouveau produit, le chlorure de potassium, peut être regardé comme n'exerçant aucune action décomposante sur le radical.

Il me reste encore à reproduire les raisons qui me semblent prouver suffisamment cette opinion, que l'al-

cool est un hydrate de l'éther et non pas l'oxide d'un radical $C_2 H_6$, comme l'admet M. Berzélius. Il serait d'abord bien étonnant que l'éther, comme oxide, se combinant aux acides, ne pût former un hydrate. Ensuite on ne peut considérer le poids spécifique de la vapeur d'alcool comme une preuve de la combinaison d'un autre radical à l'oxigène. Je crois, au contraire, que précisément ce fait de la réunion de l'éther et de la vapeur d'eau en volumes égaux et sans qu'il y ait condensation parle en faveur de mon opinion : que cette combinaison, l'alcool, n'est qu'un hydrate de l'éther dans lequel les parties constituantes ne sont pas réunies d'une manière très intime; car, même l'acide acétique, sans le secours d'un troisième corps, peut séparer cette eau en se combinant à l'éther pour former de l'éther acétique.

D'un autre côté (admettant que l'alcool est l'oxide d'un radical $C_2 H_6$), nous sommes forcés d'admettre aussi que, par une affinité prédisposante de l'acide acétique, acide pourtant si faible, deux atomes d'alcool seraient décomposés de telle façon que 2 atomes de son hydrogène se combinent à un atome de son oxigène pour former de l'eau; or cette hypothèse me semble dépourvue de toute vraisemblance.

De plus, la manière dont l'acide phosphovinique, acide que nous devons considérer de même que l'acide sulfovinique, comme une combinaison d'alcool et d'acide phosphorique, se comporte dans les sels de baryte, prouve que l'alcool est l'hydrate de l'éther.

Car à une température supérieure à 100° le sel perd, outre son eau de cristallisation, encore une nouvelle

quantité qui était combinée à l'éther, et par une nouvelle cristallisation, l'éther reprend son eau de cristallisation ou d'hydrate. Dans la formation de l'éther benzoïque au moyen de l'alcool absolu et du chlorure de benzoïle, nous ne voyons qu'une simple décomposition d'eau qui ne s'étend pas plus loin qu'à l'eau d'hydrate; il se forme de l'acide hydrochlorique, et de l'autre côté, il passe une combinaison de l'acide benzoïque mis à nu avec l'éther qui vient d'être séparé de son eau d'hydrate.

La production de l'éther au moyen du fluoride de bore et du chloride d'étain est entièrement semblable, l'eau d'hydrate de l'alcool est décomposée; il y a dans les deux cas de l'éther libre, puisque le nouvel oxide (l'acide borique ou l'oxide d'étain) ne peut former avec l'éther aucune combinaison. Mélange-t-on du chloride de phosphore avec de l'alcool absolu, il se forme de l'éther hydrochlorique léger et un acide phosphovinique que je n'ai pas examiné assez attentivement pour dire s'il correspond à l'acide éthérosulfurique, ce qui me semble vraisemblable. Il se forme alors, si je ne me trompe, un corps volatil contenant du phosphore, de sorte que cette décomposition mérite d'être l'objet de recherches plus étendues.

La production, observée par M. Magnus, d'acide éthérosulfurique au moyen de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique anhydre, et dans laquelle une partie de l'acide sulfurique s'empare de l'eau de l'alcool, repose sur une simple séparation d'eau.

C'est de la manière dont se comporte l'acide phosphovinique qu'on doit conclure la composition de l'acide sulfovinique et non de la manière inverse; car les élé-

mens de l'éther et de l'acide sulfurique, par une très faible élévation de température, agissent déjà les uns sur les autres pour se décomposer.

Dans l'acide sulfovinique et l'acide éthérosulfurique, nous avons des combinaisons dans lesquelles l'eau est partagée inégalement. Dans l'acide éthérosulfurique, l'eau séparée par les bases est purement combinée à l'acide sulfurique ou à l'acide comme tel, et dans l'acide sulfovinique, au contraire, l'acide et l'éther sont combinés à l'eau, et de cette dernière combinaison, l'alcool, nous savons que l'eau ne peut être séparée par les bases. Mais nous voyons bien clairement cette séparation dans l'acide phosphovinique où une haute température aidée d'un affinité puissante opère la décomposition de l'alcool en éther et en eau.

De ces considérations il me semble découler que l'alcool doit être considéré, non comme l'oxide d'un radical particulier, mais comme un hydrate de l'éther.

Désignons-nous par E_2 la combinaison d'hydrogène et de carbone, $4\,C + 10\,H$, le radical de l'éther, que nous nommons *éthyle*, nous avons les formules suivantes pour expression de ses combinaisons :

E = radical de l'éther = $C_4\,H_{10}$.
$E + O$ = éther.
$E + 2\,O$ = esprit pyroxylique.
$E\,O + H_2\,O$ = l'hydrate (l'alcool).
$E + Cl_2$ = le chlorure (éther hydrochlorique).
$E + I_2$ = l'iodure (éther hydriodique).
$E + B_2$ = le brômure,
$E + S$ = le sulfure.

$E\,O + Ox =$ l'oxalate (éther oxalique).
$E\,O + B\,O_3 =$ le benzoate (éther benzoïque).
$E\,O + N_2\,O_3 =$ le nitrite (éther nitrique).
$E\,O + \overline{A} =$ l'acétate (éther acétique).
$3\,E\,O + \overline{A} =$
$(E\,O + H_2\,O) + 2\,S\,O_3 =$ acide sulfovinique.
$(E\,O + H_2\,O) + P_2\,O_5 =$ acide phosphovinique.
$E\,O + 2\,S\,O_3 =$ acide éthérosulfurique.
$E\,O + 2\,Cl_2\,Pt =$
$(E\,O + \overline{A}) + Ca\,Cl_2 =$ combinaison de l'éther acétique avec le chlorure de calcium (*a*).
$(E\,O + \overline{A}) + 2\,Cl\,H =$ combinaison (*b*).
$3\,E\,Cl_2 + 2\,C_2\,Cl_5 =$ éther chlorique (*c*).

Formules rationnelles.

Amidon.....
Acide lactique $= C_6\,H_{10}\,O_5$.
Sucre de cannes $= 4\,C\,O_2 + 2\,E\,O + H_2\,O$.
Sucre de lait cristallisé =
Acide mucique $= C_6\,H_{10}\,O_8$.
Sucre de raisin $= 4\,C\,O_2 + 2\,E\,O + 4\,H_2\,O$.
Gomme.....
Mannite.....
Acide pyromucique $= C_9\,H_3\,O_6$.

Formules empiriques.

Amidon $= 12\,C + 20\,H + 10\,O$ (*f*).
Acide lactique $= 12\,C + 20\,H + 10\,O$.
Sucre de cannes $= 12\,C + 22\,H + 11\,O$ (*d*).

Sucre de lait cristallisé $= 12\,C + 24\,H + 12\,O$ (*h*).
Acide mucique $= (12\,C + 20\,H + 10\,O) + 6\,O$ (*i*).
Sucre de raisin $= 12\,C + 28\,H + 14\,O$ (*e*).
Gomme $= 12\,C + 22\,H + 11\,O$ (*g*).
Mannite $= 12\,C + 28\,H + 12\,O$ (*k*).
Acide pyromucique $= 18\,C + 6\,H + 12\,O$?

J'ajouterai à ces formules quelques observations qui doivent les justifier.

(*a*) J'ai décrit cette combinaison dans les *Annales de Ph.* vol. v, page 25.

(*b*) Si l'on fait passer du chlore à travers de l'alcool ordinaire, seulement jusqu'à ce que la liqueur soit saturée de chlore et devenue verte, il se précipite, par l'addition d'un peu d'eau, une grande quantité d'une liqueur pesante et oléagineuse, insoluble dans l'eau saturée d'acide hydrochlorique; mais elle est décomposée par l'eau pure en s'y dissolvant. Par cette décomposition l'eau se charge d'acide hydrochlorique, devient très acide et se trouve riche en éther acétique. L'éther acétique $= 8C + 16H + 4C$ se forme aux dépens de l'alcool, en ce que le chlore enlève à celui-ci composé de $8C + 24H + 4O$, huit atomes de son hydrogène pour former de l'acide muriatique. Ce même corps oléagineux a été de même l'objet des recherches de M. Dumas, qui a trouvé que, dans le vide avec de l'hydrate de potasse, on peut obtenir ce corps entièrement anhydre et neutre, mais que la plus petite quantité d'eau le rend instantanément acide, à cause de l'acide muriatique qui se forme; comme je l'ai avancé, l'eau se charge en même temps d'éther acétique. C'est d'après ce fait, qui seul n'est

cependant pas satisfaisant, que j'ai comparé cette combinaison aux précédentes ; on ne doit pas, du reste, donner à la formule une plus grande valeur.

(*c*) J'ai adopté pour l'huile du gaz oléfiant la formule à laquelle des expériences antérieures m'avaient conduit, quoique les opinions ne se soient pas encore accordées sur ce point. Une nouvelle expérience, que j'ai faite avec du gaz oléfiant entièrement pur d'éther et de vapeurs d'alcool, m'a paru prouver l'exactitude de cette composition d'une manière décisive. Deux flacons de même capacité furent remplis l'un avec du gaz chlore, l'autre avec du gaz oléfiant, puis ensuite hermétiquement réunis au moyen d'un tube de verre large d'une ligne et long de deux pouces. De cette manière les gaz ne pouvaient se mêler que peu à peu, et il n'y a pas de raison pour croire que dans leurs combinaisons un excès de l'un ou de l'autre eût compliqué le résultat ; ils se trouvaient, au contraire, en contact dans des espaces entièrement égaux. Au bout de 24 heures, l'huile des Hollandais était formée, et les flacons contenaient en outre une grande quantité d'acide hydrochlorique.

(*d*) Quant à la formule pour le sucre de canne, je suis pleinement convaincu qu'elle exprime la véritable composition de cette substance. On sait que l'analyse de M. Berzélius diffère de celle de Prout d'une petite quantité dans le rapport d'hydrogène. Je ne me crus pas autorisé à admettre une erreur de la part d'un chimiste aussi exact, parce que la théorie ne s'accordait pas entièrement avec l'analyse de M. Berzélius, et je recherchai la vérité dans l'analyse.

1,4495 grm. de sucre de canne cristallisé, incolore,

donnèrent 2,216 gr. d'acide carbonique et 0,842 d'eau, ce qui donne pour 100 parties :

	Liebig.	Berzélius.	Gay-Lussac et Thén.	Prout.
C =	42,301	41,98	42,47	42,86
H =	6,454	7,05	6,90	6,35
O =	51,501	51,31	50,63	50,80

D'après les formules données, le sucre cristallisé a la composition théorique suivante :

		Dans 100 parties.
12 C =	917,244	42,58
22 H =	137,280	6,37
11 O =	1100,000	51,05
	2154,524	100.

D'après la formule de M. Dumas :

6 C =	458,622	44,91
10 H =	62,397	6,11
5 O =	500,000	48,98
	1021,019	100

On voit, d'après cette analyse, que les données de MM. Dumas et Boullay perdent toute solidité. Ces deux chimistes admettent que le sucre consiste en un volume d'éther combiné à 2 volumes d'acide carbonique, tandis que Berzélius a prouvé d'une manière incontestable que le sucre perd, par sa combinaison à l'oxide de plomb, 1 at. d'eau. Ils opposent aux résultats de M. Gay-Lussac leurs vues théoriques, et pour appuyer ces vues, ils trouvent dans l'analyse de ce célèbre chimiste une erreur de 4 à 5 pour cent dans la quantité de carbone, quoique

celle-ci soit faite avec du sucre cristallisé. Pourtant cela n'empêche pas ces chimistes de comparer l'analyse de M. Gay-Lussac à celle de M. Berzélius qui s'est servi de sucre combiné à de l'oxide de plomb. L'excessive hâte avec laquelle, depuis M. Dumas, on établit et publie en France de nouvelles théories, est certainement cause que celle-ci manque de la perfection qu'on devait attendre de chimistes aussi distingués. Si, comme le dit M. Dumas, le sucre cristallisé était une combinaison de $6C + 10H + 5O$, le sucre anhydre serait composé de $6C + 8H + 4O$. D'après la première formule, on devrait le considérer comme un carbonate double d'éther; d'après la seconde, comme une combinaison de 2 atomes d'acide carbonique avec 4 atomes de gaz oléfiant. L'inexactitude de ces formules n'a pas besoin d'autres preuves.

D'après la composition théorique à laquelle nous sommes arrivés, le sucre de canne est une combinaison de 4 atomes d'acide carbonique à 2 atomes d'éther et 1 atome d'eau; cet atome d'eau est, comme M. Berzélius l'a prouvé, de l'eau de cristallisation séparable par les bases. Ajoute-t-on à cette formule encore un atome d'eau, on aura juste la quantité d'eau nécessaire pour former l'hydrate de l'éther, c'est-à-dire l'alcool. On voit combien est faible l'erreur dans laquelle M. Gay-Lussac est tombé, lorsqu'il conclut de ses analyses du sucre et de l'alcool, que le sucre, d'après ses élémens, se transforme par la fermentation en acide carbonique et en alcool.

Le sucre, par la fermentation, prenant un atome d'eau, se décompose en acide carbonique et en alcool, et 100 parties de sucre doivent fournir, ajoutant l'atome d'eau :

100 p. de sucre cristallisé	51,298	acide carbonique,
5,025 d'eau.....	53,727	alcool absolu.
	105,025	

(*e*) Pour ce qui concerne le sucre de raisin, la théorie s'accorde aussi exactement qu'on peut le désirer avec les expériences de MM. Saussure et Prout. J'ai donc jugé une confirmation de ces résultats inutile. La formule donne la composition suivante :

			Saussure.	Proust.
12 C =	917,244	36,80	36,71	36,36
28 H =	174,714	7,01	6,78	7,09
14 O =	1400,000	56,19	56,51	56,56
Sucre de raisin	2491,958	100	100	100

On voit, d'après cette formule (qui, comme les autres, est prise double pour faciliter la comparaison avec le sucre de canne), que le sucre de raisin se décompose par la fermentation en alcool et acide carbonique sans prendre d'eau; il contient au contraire deux atomes d'eau de plus qu'il n'est nécessaire pour transformer l'éther en alcool, $4CO_2 + (2EO + 2H_2O) + 2H_2O$. On peut le regarder comme un carbonate double d'alcool combiné à un atome d'eau de cristallisation.

100 parties de sucre de raisin doivent donner par la fermentation :

100 parties de sucre de raisin	44,84	d'acide carbonique,
	47,12	d'alcool.
	91,96	
	9,04	d'eau de cristallisation
	100,00	

(*f*, *g*) La composition de l'amidon et de la gomme est :

	D'après la théorie.		D'après Berzél.	Gay-L. et Th.
12 *C* =	917,244	44,91	44,250	43,55
20 *H* =	124,794	6,11	6,674	6,77
10 *O*	1000,000	48,98	69,076	49,68
Amidon	2042,038	100	100	100

Pour 100 parties :

		Berzélius.	Gay-Luss. et Then.
12 *C* =	42,58	41,906	42,23
22 *H* =	6,37	6,788	6,93
11 *O* =	51,05	51,306	50,84
Amidon	100	100	100

(*h*, *i*) On n'a aucune raison de doute sur la composition du sucre de lait et de l'acide mucique telle qu'elle est maintenant connue ; j'ai pourtant cherché sous un point de vue particulier à affermir ma conviction par de nouvelles analyses.

1g,530 de sucre de lait cristallisé ont donné 2g,216 d'acide carbonique et 0,928 d'eau, ce qui donne la composition suivante :

		Calculé.	Trouvé.	Berzélius.	G.-L. et Th.	Prout.
12 *C* =	917,244	40,45	40,00	39,574	38,825	40,00
24 *H* =	149,754	6,61	6,73	7,167	7,341	6,67
12 *O* =	1200,000	52,64	53,27	53,559	53,834	53,33
	2266,998	100	100	100	100	100

1g,260 d'acide mucique ont donné 1g,545 d'acide carbonique et 0,545 d'eau correspondant à

33,92	carbone
4,82	hydrogène
61,06	oxigène
100	

D'après quoi j'ai calculé la formule $6C + 10H + 8O$, la même que Berzélius a obtenue.

(*k*) M. le docteur Oppermann a obtenu par l'analyse de la mannite, des nombres qui diffèrent sensiblement pour la quantité d'hydrogène de ceux de MM. Saussure et Henry; de sorte que cette substance ne serait nullement à ranger parmi celles qui contiennent de l'hydrogène et de l'oxigène dans les proportions convenables pour former de l'eau. Cette contradiction m'engagea à faire l'analyse de la mannite. La matière employée dans ce but fut tirée de la manne et purifiée par quatre cristallisations successives avec de l'esprit de vin. Elle était d'un blanc éclatant, et se fondait à une température de quelques degrés au-dessus de 100° en une liqueur limpide comme de l'eau, qui, par le refroidissement, se prenait en une masse cristalline d'un éclat soyeux. Par la fusion, elle ne perdait rien de son poids.

1g,593 de mannite ont donné	2,296 d'acide carbon. et	1,106 d'eau
1 ,242	1,801	0,664

Ce qui donne la composition théorique suivante :

6 at. de carbone	=	458,622	40,0228	39,5986	39,8532
14 d'hydrogène	=	87,357	7,6234	7,7378	7,7142
6 d'oxigène ..	=	600,000	52,3537	52,4324	52,5480
		1145,979	100	100	100

Remarques générales sur les formules précédentes.

Je dois avant tout aborder cette question : nos connaissances actuelles sur la composition des différens sucres fermentescibles nous autorisent-elles à considérer ces sucres comme sels, comme combinaisons d'acide carbonique avec de l'oxide d'éthyle et de l'eau? Je ne doute nullement que cette hypothèse ne mérite la préférence sur toutes les autres ; nous ne pouvons pas, il est vrai, par nos moyens ordinaires, par les acides et les alcalis, décomposer ces sels ; mais nous savons d'une manière positive que, dans certaines circonstances, ils se décomposent dans les produits que nous représentons comme déjà formés dans ces sucres mêmes.

Ces combinaisons se distinguent des autres combinaisons organiques, comme l'organisation d'une plante se distingue de la forme de cristallisation d'un sel, et quoique l'on doive admettre que la différence entre ces deux dernières soit plus grande, la différence entre les sucres et les autres combinaisons organiques n'en existe pas moins.

Les recherches et les analyses faites sur les corps organiques ont, il me semble, prouvé d'une manière incontestable que les corps ont la propriété de se combiner dans toutes les proportions possibles. Les proportions chimiques nous représentent les cas les plus fréquens ; elles nous apprennent à connaître avec certitude les unités qui entrent dans ces combinaisons en nombres soit pairs, soit impairs. Les limites de la faculté de combinaison des corps inorganiques dépendent de forces

que Berthollet a caractérisées avec exactitude : insolubilité dans les moyens de dissolution, cohésion plus ou moins grande des nouvelles combinaisons, etc., etc. Ainsi anéantissons-nous l'une ou l'autre de ces forces et la détournons-nous, nous parvenons à former entre deux corps des états différens de combinaisons. L'influence de la masse, dans la plupart des décompositions chimiques, nous montre que la force de cohésion, dans la plupart des combinaisons inorganiques, est plus grande que la force d'affinité ; dans ce cas, nous augmentons la force de décomposition, soit en multipliant la masse, soit en élevant la température.

La chimie organique embrasse une série de combinaisons dans lesquelles l'affinité surpasse toutes les autres forces que nous voyons agir dans la formation ou la décomposition des combinaisons inorganiques. C'est pour cette raison que nous ne pouvons décomposer ces corps par nos moyens ordinaires.

L'asparagine consiste en acide aspartique, en ammoniaque et en eau; l'urée, en acide cyanique, ammoniaque et eau ; mais les alcalis ne peuvent séparer l'ammoniaque comme ils le font dans les sels ordinaires. Le sucre et l'éther sont des combinaisons entièrement semblables, seulement ici la base est différente. Ainsi le sucre de canne et le sucre de lait contiennent une certaine quantité d'eau; mais, dans l'un, cette eau ne peut être chassée par la chaleur, et dans l'autre, elle ne l'est qu'entre 180 et 200 degrés.

Nous sommes aussi incertains sur la véritable composition du sulfate de potasse que sur la manière dont les élémens de l'amidon sont combinés entre eux. Tous

les deux sont, si l'on veut, des combinaisons ternaires, dont l'une peut être obtenue au moyen de deux combinaisons binaires, tandis que l'autre ne le peut.

L'action des combinaisons ternaires envers les autres nous donne, dans une série de phénomènes consécutifs, un tableau, une image de la manière dont ces élémens sont combinés entre eux. Nous ne trouvons aucune contradiction à admettre l'existence des combinaisons binaires dans la formation et la décomposition réciproque des sels inorganiques, mais nous ne savons jamais avec certitude si cette hypothèse est l'expression de leur véritable composition.

Nous observons dans la manière d'agir du sucre, de l'éther et de leurs combinaisons une série de phénomènes tout semblables ; partant de ce point, nous devons considérer les sucres comme des sels, et l'éther comme un oxide. Nous avons, en ce qui concerne le sucre, une combinaison d'une espèce entièrement analogue, puisque l'éther cyanique est exactement composé comme le sucre de raisin :

Éther cyanique... $= 4CyO + 2EO + 6H_2O$
Le sucre de raisin. $= 4CO_2 + 2EO + 4H_2O$

Nous voyons ici l'acide carbonique remplacé par l'acide cyanique en quantité exactement correspondante; mais la différence entre l'éther cyanique et les éthers ordinaires est à peine plus grande que celle entre le sucre de raisin et le même corps.

Conformément à l'expérience, le sucre de canne se change en sucre de raisin si on l'expose pendant un certain temps, dissous dans l'eau, à une haute température.

Il prend par ce traitement, d'après la formule, 3 atomes d'eau.

Nous n'avons pour l'amidon et le sucre de lait aucun point de départ aussi sûr que pour les sucres; pour nous représenter la manière dont les élémens sont combinés, il nous manque donc pour ces substances une formule rationelle. Pour les proportions atomiques en elles-mêmes, telles que la formule empirique nous les donne, on ne peut concevoir aucun doute.

Fait-on bouillir de l'amidon ou du sucre de lait avec de l'acide sulfurique étendu, les deux substances se transforment en sucre de raisin, l'amidon en prenant 4 atomes d'eau, le sucre de lait 2 atomes.

Nous voyons l'amidon et les produits amilacés donner naissance à un acide, l'acide lactique, qui forme une partie intégrante de l'organisme animal. Mais la composition de l'acide lactique et celle de l'amidon sont entièrement semblables, de telle façon que d'un atome d'amidon il peut se former, sans absorption ou émission d'un autre corps, un atome d'acide lactique.

Nous voyons le sucre de lait traité par l'acide nitrique étendu donner de l'acide mucique. Examinons-nous la composition de tous les deux, nous trouvons que le sucre de lait anhydre (le sucre cristallisé en cédant deux atomes d'eau) se combine sans changement de nature avec l'oxigène, qu'il se change en acide mucique en prenant 3 atomes d'oxigène. L'expérience nous apprend que, moins on élève la température et plus l'acide que l'on emploie est étendu (jusqu'à une certaine limite pourtant), plus on obtient d'acide mucique. Il est difficile de trouver une proportion telle que l'acide mu-

cique formé ne soit pas décomposé par l'acide nitrique encore libre en acide carbonique et acide oxalique ; pourtant je me suis convaincu, par une expérience directe, que l'acide carbonique se forme d'un côté dans la même proportion que l'acide oxalique de l'autre, et que l'acide mucique augmente exactement en raison directe de la diminution de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

On peut conclure de là que ces corps sont des produits de la décompssition de l'acide mucique et non de l'oxidation du sucre de lait.

De la composition de l'acide lactique et de l'acide mucique on voit encore que ces deux acides ne diffèrent que par la proportion atomique d'oxigène. L'acide mucique contient 3 atomes d'oxigène de plus que l'acide lactique ; le carbone et l'hydrogène sont en quantité égale dans les deux.

La mannite est dans sa composition essentiellement différente des sucres, elle contient plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour former avec son oxigène de l'eau. J'ai mentionné ici ce corps seulement, parce que M. Pelouze a avancé l'opinion qu'il peut se produire du sucre de raisin dans la fermentation visqueuse ; mais sa formation dans cette circonstance ne se laisse pas expliquer, à moins qu'à côté de l'hydrogène ou de produits hydrogénés qui se dégagent il ne se forme d'autres produits riches en oxigène qui ont jusqu'ici échappé à l'observation.

Le sucre de canne, dans certaines circonstances, se transforme en gomme ; la composition de ces deux corps, exprimée en proportions atomiques, est exactement la

même, de sorte qu'il n'y a besoin pour cette transformation que d'un changement dans l'arrangement des atomes.

La formation de l'acide mucique au moyen du sucre de lait et de la gomme, semble indiquer dans ces corps un radical commun.

Si l'on examine d'un œil attentif la manière dont l'ammoniaque agit sur l'acide oxalique, il faut, en suivant une logique conséquente, admettre que l'oxide de carbone est le radical de l'acide oxalique. L'acide oxalique anhydre et l'ammoniaque se décomposent mutuellement en oxamide et en eau. Ici il y a incontestablement un atome d'oxigène éliminé et remplacé par un autre corps, et si nous admettons que la benzamide est le radical de l'acide benzoïque combiné à 1 atome d'amide, il est clair que le radical de l'acide oxalique est combiné au même corps dans l'oxamide.

Désigne-t-on CO par R, l'acide malique est $2R + O$ et l'acide carbonique $R + O$.

Nous connaissons déjà dans le phosgène une combinaison du radical avec le chlore; il est clair que dans la décomposition de ce corps par l'eau, c'est de la proportion de chlore que dépend la formation d'acide carbonique ou d'acide malique.

Cette hypothèse que, non pas le carbone, mais l'oxide de carbone est le radical de l'acide oxalique et de l'acide carbonique, semble expliquer pourquoi les combinaisons du chlore avec le carbone mises en présence de l'eau, ne donnent pas les produits qu'on était en droit d'attendre de la nature de leur composition, et de l'affinité du chlore et du carbone pour les élémens de l'eau.

Il est très vraisemblable que si les acides tartrique, citrique, racémique et autres acides végétaux, sont réductibles comme l'acide oxalique, il se formera, par la combinaison de l'ammoniaque avec les éthers de ces acides, des amides, de la même manière qu'il se forme de l'oxamide avec l'éther oxalique; j'ai en vain essayé avec l'éther acétique et l'éther formique.

Théorie de la formation de l'éther.

Lorsqu'on connaît les phénomènes produits par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool et qu'on ne leur donne que l'explication indiquée par l'expérience même, la théorie de la formation de l'éther se laisse exposer d'une manière très simple.

L'éther est formé lorsqu'une puissante affinité chimique enlève de l'eau à l'alcool; sur ce point on n'a jamais eu de doute. Le chlorure d'étain, le chlorure de phosphore, l'acide phosphorique, etc., peuvent se remplacer mutuellement pour produire cet effet; mais la question de coopération énigmatique de l'acide sulfovinique non plus que celle de l'explication de la propriété toujours continuelle que possède une même quantité d'acide sulfurique de produire de l'éther, n'a pas été jusqu'à présent résolue. Quelques expériences que j'ai faites sur l'action réciproque de l'alcool et de l'acide sulfurique étendu, sur la température à laquelle l'éther se forme et le point d'ébullition de quelques mélanges d'acide sulfurique et d'eau, me paraissent donner sur ces questions une solution entièrement satisfaisante.

Voici le résultat auquel je suis arrivé : quoique l'éther

puisse se former sans la coopération de l'acide sulfovinique, cependant ce dernier joue dans la préparation ordinaire de l'éther un rôle fort important, puisque sur sa formation et sa manière d'agir repose uniquement le pouvoir possédé par l'acide sulfurique de changer l'alcool en éther jusqu'à l'infini ; car l'alcool combiné à l'acide sulfurique comme acide sulfovinique perd sa volatilité.

Soumet-on à la distillation un mélange à parties égales d'alcool à 85 et d'acide sulfurique, l'ébullition commence vers 120 degrés, de l'alcool passe, le point d'ébullition monte rapidement à 127, et il distille alors de l'éther et de l'esprit de vin ; de 127 à 140 degrés il passe de l'éther et de l'eau, et on continue à obtenir ces produits jusqu'à ce que la température du mélange bouillant s'élève à 160 degrés ; vers ce point la liqueur se noircit, et à 167 degrés on remarque le dégagement d'acide sulfureux ; de 170 à 180° il se dégage à côté de l'éther et de l'acide sulfureux une quantité de gaz oléfiant.

On peut donc admettre que la température à laquelle a lieu la formation de l'éther est comprise entre 124 et 127 degrés.

L'acide sulfovinique est composé d'acide sufurique et d'alcool ; l'alcool est une combinaison d'éther et d'eau. L'affinité de l'acide sulfurique pour ces deux oxides change entre 124 et 127 de telle façon que sa force pour retenir l'eau est plus grande à cette température que son affinité pour l'esprit de vin ; ou bien, ce qui est la même chose, le point d'ébullition de l'acide sulfurique étendu d'eau qui se forme, est plus élevé que la température à laquelle l'alcool et l'acide sulfurique restent combinés comme acide sulfovinique.

Pour obtenir une certitude complète sur cette question, j'ai cherché le point d'ébullition de différens mélanges d'acide sulfurique et d'eau. Ces points d'ébullition que je vais tout de suite donner ne sont pas tout-à-fait exacts, car lorsque les mélanges commencent à bouillir, une certaine quantité d'eau passe, la proportion de l'acide à l'eau augmente et le point d'ébullition s'élève.

Un mélange d'un atome d'hydrate d'acide sulfurique avec deux atomes d'eau, ou bien

1 at. d'acide sulfurique anhydre 3 at. d'eau	commencent à bouillir à 163° et sont en pleine ébullit. à 170°.
1 at. d'acide sulfurique anhydre 4 at. d'eau	136° à 140°
1 at. d'acide sulfurique anhydre 5 at. d'eau.	118° à 122°.

Suivons-nous la marche de formation de l'éther et prenons-nous un mélange de 3 atomes d'acide sulfurique hydraté et de 2 atomes d'alcool à 85°, la proportion exprimée en poids est de 147 parties d'acide sulfurique à 110 parties d'alcool. Dans l'alcool à 85, nous avons assez exactement un mélange d'un atome d'alcool ($C\,4H_{01}\,O + H_2\,O$) avec un atome d'eau; nous avons donc en tout 3 atomes d'acide sulfurique, 2 at. d'alcool et 5 at. d'eau, dont 3 proviennent de l'acide sulfurique et 2 de l'eau mêlée à l'alcool.

L'acide sulfurique et l'alcool se décomposent de la manière suivante :

acide sulfovinique.

2 at. acide sulfurique avec 1 at. d'alcool.

1 at. acide sulfurique 4 at. d'eau	1 at. d'eau 1 at. d'alcool	alcool libre à 85 %.

Nous avons ici admis d'avance que deux tiers de l'acide sulfurique forment de l'acide sulfovinique, l'autre tiers s'empare de l'eau, supposition que l'expérience confirme. Nous admettons encore qu'un atome d'alcool reste libre dans le mélange, mais que l'atome d'eau qu'il contient comme eau mélangée, est enlevé par l'acide sulfovinique. En effet, aucune raison ne nous justifie à croire que cet acide existe dans le mélange à l'état anhydre. On verra d'ailleurs que, quelque opinion qu'on adopte relativement à cet atome d'eau, la théorie de la formation de l'éther n'en est pas changée.

A 130° le mélange donné bout, il se dégage de l'éther pur et très peu d'alcool. A cette température, l'acide sulfurique étendu qui se trouve dans le mélange *ne bout pas encore;* il ne peut donc pas passer d'eau, ou bien il n'en peut distiller qu'une très petite quantité, correspondante à la tension, à cette température, de l'acide sulfurique étendu de quatre parties d'eau. Dans la même proportion que l'éther distille, la température s'élève, et au bout d'un certain temps cette température arrive au point d'ébullition de l'acide sulfurique étendu, et il passe alors de l'éther et de l'eau.

Mais si l'eau et l'éther à l'état naissant se trouvent en présence, ils se combinent pour former de l'alcool; dans cette distillation simultanée de l'eau et de l'éther,

il se présente ici une contradiction. Il est évident que, dans le moment où de l'éther s'est formé dans le mélange, il n'a pu se former en même temps de la vapeur d'eau ; la raison en est tout près. Représentons-nous dans le liquide une place quelconque où l'éther devient libre ; nous avons dans les parties environnantes le premier hydrate de l'acide sulfurique qui n'a aucune influence sur l'éther. Dans l'endroit de la liqueur où l'acide sulfovinique se décompose, il se forme juste en même temps de l'éther et le premier hydrate de l'acide sulfurique ; ce dernier ne bout qu'à 316° et à la température où se trouve le mélange, loin de perdre de l'eau, il cherche avec une grande avidité à s'emparer de l'eau libre autour de lui ; il ne peut donc se former à ce point de la vapeur d'eau ; cette vapeur d'eau ne se forme que lorsque la vapeur d'éther, qui possède la température à laquelle bout l'acide sulfurique étendu de 4 atomes d'eau, traverse le mélange.

Pour cette raison le mélange, dans la préparation de l'éther, doit bouillir continuellement et aussi fort que possible ; car, dans le cas contraire, il ne se forme pas d'éther.

La température du mélange monte continuellement jusqu'à 167°, et à ce point seulement commence la décomposition.

L'élévation de température peut facilement s'expliquer si l'on considère que, dans la même proportion que l'éther se forme d'un côté, il se forme le premier hydrate de l'acide sulfurique de l'autre, lequel se mêle à toute la masse d'acide sulfurique ; il se forme toujours

de l'acide sulfurique plus concentré dont le point d'ébullition monte continuellement.

Représentons-nous la moitié de l'acide sulfovinique décomposé et établissons d'avance qu'il n'a point passé d'eau, nous avons à changer notre premier mode d'explication de la manière suivante :

Acide sulfovinique.

1 at. acide sulfurique + $\frac{1}{2}$ at. d'alcool.

2 at. d'acide sulfurique + $\frac{1}{2}$ at. d'eau
5 at. d'eau + 1 at. d'alcool } alcool libre.

Nous aurions donc dans le mélange 5 atomes d'eau, plus $\frac{1}{2}$ atome provenant de la décomposition de l'alcool en éther et en eau.

Mais les premières expériences nous indiquent que l'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau ne bout qu'à 163°; peut-on, sans tomber dans une grave erreur, en conclure que, par un commencement de décomposition dans le mélange entre 167 et 180, l'acide sulfovinique d'un côté et l'acide sulfurique à 2 atomes d'eau bouillant, de l'autre côté, agissent mutuellement l'un sur l'autre?

En examinant la formation de l'éther dans l'exemple donné, j'ai pris la moitié de l'alcool employé comme restant sans action, je l'ai fait afin de ne pas compliquer l'explication, car cet alcool agit continuellement avec l'acide sulfurique, et donne pour sa part une quantité égale d'éther.

J'ai trouvé surprenant qu'un mélange de parties égales en poids d'alcool à 85° et d'acide sulfurique, dans

lequel se trouvent par conséquent 2 atomes d'eau de plus qu'il ne faut pour former avec tout l'acide sulfurique de l'acide sulfovinique, n'entrât pourtant en ébullition qu'entre 112 et 124°, tandis que si l'alcool fût resté libre dans le mélange, l'ébullition eût dû avoir lieu à une température plus basse que 100°. J'en conclus que non-seulement l'acide sulfurique concentré, mais encore celui qui contient une forte proportion d'eau, jouissent de la propriété de former, à quelque température que ce soit, de l'acide sulfovinique. L'expérience justifia pleinement cette conclusion. A deux mélanges, l'un de 49 grammes d'acide sulfurique et 18 d'eau (1 at. d'acide anhydre et 3 at. d'eau), et l'autre de 49 grammes d'acide et 27 gr. d'eau (1 at. d'acide anhydre et 4 at. d'eau), j'ajoutai une quantité indéterminée d'alcool. A la température ordinaire, il ne se produisit pas d'acide sulfovinique; mais en échauffant le mélange jusqu'à l'ébullition, et neutralisant ensuite avec du carbonate de baryte, je me suis convaincu que le liquide contenait une grande quantité de sulfovinate de baryte dont la quantité dans les deux mélanges était à peine différente de celle qu'on eût obtenue par de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool.

Mais si, comme dans cette expérience, de l'acide sulfurique à 4 atomes d'eau échauffé avec de l'alcool peut donner de l'acide sulfovinique, il est évident qu'il devra se former d'un autre côté une certaine portion d'acide sulfurique étendu qui contient plus de 4 atomes d'eau. Admettons que 5 atomes d'eau soient combinés à l'acide sulfurique, un pareil mélange bouillira entre 118 et

120°, à une température qui ne décompose pas encore l'acide sulfovinique.

Par une ébullition continue, il ne distillera que de l'eau et de l'alcool en excès, jusqu'à ce que l'acide sulfurique ait perdu un atome d'eau, et ne contienne plus par conséquent que 4 atomes, auquel point il ne bout qu'entre 136 et 141°. Dès le moment où le mélange prendra une température entre 124 et 127, il ne passera plus d'eau, mais de l'éther. A une plus haute température, il distillera de l'eau et de l'éther jusqu'à ce qu'il y ait enfin décomposition.

La manière dont l'alcool agit sur l'acide sulfurique à 3 et 4 atomes d'eau nous explique pourquoi dans un mélange d'esprit de vin et d'acide sulfurique concentré la quantité d'acide sulfovinique augmente, si on échauffe jusqu'à l'ébullition ou seulement jusqu'à un certain degré.

Dans le mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool à 85° en excès, il se forme d'un côté de l'acide sulfovinique, et de l'autre de l'acide sulfurique à 3 ou 4 atomes d'eau; échauffe-t-on jusqu'à l'ébullition, l'action de l'alcool en excès sur l'acide sulfurique étendu donne une nouvelle quantité d'acide sulfovinique, et l'eau séparée se joint à l'acide sulfurique ou bien est absorbée par l'acide sulfovinique comme eau d'hydrate.

Le mélange est-il entretenu continuellement en ébullition, il est clair que, pour chaque portion d'éther qui devient libre, il se forme une quantité correspondante du premier hydrate de l'acide sulfurique; celui-ci se mélange à l'acide qui contenait plus de 4 atomes d'eau et le change en acide sulfurique à 3 ou 4 atomes. Mais

l'alcool libre vient toujours en contact avec ce dernier acide, il se forme aux dépens de celui-ci une quantité correspondante d'acide sulfovinique, et peu à peu tout l'alcool est changé ainsi en éther.

On comprend aisément que par un excès d'alcool le point d'ébullition du mélange descend, l'excès d'alcool distille d'abord, et ensuite vient l'éther; tant qu'il ne passe que de l'alcool et de l'eau, le point d'ébullition du mélange n'excède pas 100 à 118°, température à laquelle il ne se forme pas d'éther.

Je ne crois pas qu'une explication particulière soit nécessaire pour le procédé où l'on obtient l'éther en faisant couler continuellement de l'alcool sur le mélange à éther bouillant; car cette explication retombe dans la précédente où l'on avait admis la présence de l'alcool libre, la proportion primitive ne change pas.

Ajoute-t-on à l'alcool assez d'acide sulfurique pour que dans le mélange cet acide soit étendu de moins que 3 atomes d'eau; prend-on, par exemple, 5 atomes d'acide sulfurique et 1 atome d'alcool, en poids 4 parties d'acide et 1 d'alcool, la température du mélange montera de suite dans l'ébullition jusqu'à 170 et 180 degrés, et par l'action réciproque de l'alcool contenu dans l'acide sulfovinique et de l'acide sulfurique, il se formera du gaz oléfiant et de l'acide sulfureux.

Dans le fond, il est indifférent quelle proportion d'acide sulfurique et d'alcool on prend; un excès d'acide sulfurique peut seul nuire. Le mélange est-il depuis quelque temps en ébullition, l'excès d'eau et d'alcool passe d'abord et dès que l'éther paraît, le mélange con-

tient à côté de l'acide sulfovinique de l'acide sulfurique à 4 atomes d'eau.

J'ai à peine besoin de dire que le corps que nous nommons sulfate d'hydrogène bicarboné nécessite des recherches nouvelles; en tout cas, c'est un produit de la décomposition complète de l'alcool.

L'huile de vin ordinaire qui accompagne l'éther semble plutôt venir de l'huile volatile particulière contenue dans l'alcool que de l'alcool lui-même. Elle diffère tellement dans sa composition atomique et ses propriétés d'autre carbure de l'hydrogène tiré du corps improprement nommé sulfate d'hydrogène bicarboné (qu'on obtient par la distillation du sulfovinate de chaux) qu'on ne peut confondre ces deux corps.

Mémoire sur un Galvanomètre à châssis cylindrique par lequel on obtient immédiatement et sans calcul la mesure de l'intensité du courant électrique qui produit la déviation de l'aiguille aimantée;

Par J. J. Nervander,

Professeur adjoint à l'Université de Helsingford, en Finlande.

I. *Exposé.*

Un des instrumens les plus importans pour les recherches sur l'électro-magnétisme est bien évidemment le galvanomètre, et tout ce qui peut contribuer à le

perfectionner ne saurait manquer d'offrir quelqu'intérêt. Cet intérêt est même d'autant plus grand qu'on n'a pas encore suffisamment examiné les lois générales sur lesquelles repose cet instrument. Non-seulement les résultats qu'on obtient des divers galvanomètres ne sont pas comparables entre eux, mais on n'a même pas encore trouvé la loi de laquelle dépend le rapport qui existe entre l'intensité des forces électro-magnétiques et l'amplitude des déviations respectives qu'elles produisent sur l'aiguille magnétique du même galvanomètre. Chaque fois qu'on a eu besoin de connaître ce rapport pour un galvanomètre, on a été obligé de former par voie d'expériences une table de ces intensités.

Parmi les procédés qu'on a employés pour arriver à ce but, celui que M. Becquerel a fait connaître (1) est de la plus grande simplicité, et cet illustre savant est parvenu de cette manière, par son habileté à expérimenter, à un point de justesse qui ne laisse rien à désirer. De même, M. Nobili, employant des procédés qui approchent beaucoup de ceux de M. Becquerel, a dressé une table très précise des intensités pour son galvanomètre comparable (2). Mais il restait encore à découvrir la loi générale à laquelle sont soumises ces intensités, afin qu'on puisse l'appliquer d'une part à la théorie de

---

(1) Recherches sur les effets électriques de contact produits dans les changemens de température. Voy. *Annales de Chimie*, t. XXXI, p. 371.

(2) Sur la mesure des courans électriques, et projet d'un galvanomètre comparable. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIII, p. 146.

l'instrument, et d'autre part pour guider dans les expériences. C'est dans l'espoir de découvrir cette loi que je me suis occupé de recherches sur ce sujet, et appliquant les formules auxquelles je suis parvenu par le calcul aux résultats des expériences faites par MM. Becquerel et Nobili, la concordance des uns et des autres est si grande que je ne doute aucunement de l'exactitude de mes formules. Mais comme les expériences de ces deux savans ont été faites dans des buts spéciaux, il est impossible de résoudre par leur moyen toutes les questions auxquelles m'a conduit le calcul. Je me suis donc décidé à remettre la publication des résultats que j'ai obtenus, jusqu'à ce que j'aie achevé les expériences qu'il me reste encore à faire pour compléter ce travail, et je ne fais mention de ces recherches que parce que le présent mémoire n'est réellement que le développement d'une des principales conséquences de ces dernières.

Les formules qui s'appliquent au galvanomètre ordinaire de M. Schweigger étant assez compliquées, m'ont paru longues et pénibles pour la pratique. Ce qui m'a engagé à chercher s'il n'était pas possible de modifier cet instrument de manière à faire disparaître tout ce qui complique inutilement le calcul, et c'est le résultat auquel je suis parvenu, sous ce dernier rapport, qui fait le sujet de ce mémoire.

Dans le galvanomètre de M. Schweigger, le fil multiplicateur est roulé autour d'un châssis d'une forme parallélipipèdique. En remplaçant, dans le galvanomètre que j'ai l'honneur de proposer, ce châssis par un autre de forme cylindrique, qu'on couvre du fil multiplicateur, l'instrument présente plusieurs avantages. En

effet, avec une moindre longueur de ce fil, on obtient des déviations plus grandes qu'avec le galvanomètre de M. Schweigger, dans des circonstances analogues, et cela est trop évident pour qu'il soit nécessaire de le démontrer.

Mais le plus grand avantage qui résulte de cette modification est que les intensités des courans qui produisent les diverses déviations sont soumises à une loi très simple, au moins jusqu'à ce que l'amplitude de ces déviations surpasse une certaine limite plus ou moins reculée, selon la construction spéciale de chaque galvanomètre, c'est-à-dire que jusqu'à cette limite, l'intensité du courant est proportionnelle à la *tangente* de l'angle de déviation que produit ce courant. On n'a donc qu'à déterminer par une simple expérience la limite mentionnée, ou, ce qui revient au même, le degré de déviation où commence à paraître une différence notable entre cette loi et les résultats des expériences ; car, pour toutes les déviations moindres que celle dont je viens de parler, on trouvera la loi parfaitement applicable aux expériences.

Dans le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, je donne d'abord une description détaillée du galvanomètre que je propose. Outre le changement principal déjà indiqué, j'ai appliqué à cet instrument divers perfectionnemens que MM. Becquerel, Nobili, Oersted et autres savans ont fait subir au galvanomètre de M. Schweigger, perfectionnemens auxquels j'ai ajouté ceux qu'une expérience acquise par plusieurs années d'observations m'a fait connaître comme très favorables pour faciliter l'observation.

A la suite de la description de l'instrument, se trouve une série d'expériences par lesquelles je fais voir la parfaite concordance qui existe entre la loi que j'ai indiquée et les résultats que donne l'observation. Quant à la manière d'expérimenter, c'est dans le fond la même que celle qu'emploie M. Becquerel et dont j'ai déjà parlé, et à laquelle j'ai seulement fait subir les modifications que M. Nobili a trouvées nécessaires lorsqu'on emploie des courans hydro-électriques.

Les expériences que j'ai faites prouvent évidemment qu'il y a, pour le galvanomètre dont je me suis servi, entre l'observation et la loi mentionnée une parfaite concordance jusqu'à ce que les déviations dépassent 30° environ, quoique les tours des fils multiplicateurs ne couvrent le cylindre que jusqu'à 46° de chaque côté des diamètres de ses bases. Pour les déviations au-dessous de 30°, les résultats du calcul et de l'expérience ne diffèrent que de quelques minutes et jamais de plus de 10′ à 15′, et cependant je dois ajouter que la quatrième partie d'un degré était la plus petite quantité que j'aie pu apprécier sur le cercle de mon galvanomètre.

II. *Description de l'instrument.*

A A (fig. 1). Le socle de l'instrument d'une forme circulaire avec trois vis de rappel pour le mettre de niveau.

B (1). Support à l'extrémité duquel s'adapte un petit

(1) Lorsqu'on ne cite pas expressément la fig. 2, les lettres se rapportent toujours à la fig. 1.

mécanisme *a* par le moyen duquel on peut donner un mouvement en tous sens dans un plan horizontal au bras *C*, qui porte une douille *b*, dans laquelle glisse avec frottement un tube de verre *D*, dont l'intérieur est noirci.

A l'extrémité supérieure de ce tube, se trouve un anneau *c* en cuivre, auquel sont adaptées deux pièces de même métal, dont l'une, en forme de petit crochet, sert de poulie au fil de soie *E*, auquel est suspendue l'aiguille. L'autre pièce est un petit treuil sur lequel se roule le même fil, et sert à l'allonger ou à le raccourcir.

Le fil de soie *E*, après s'être élevé sur le crochet, descend dans l'intérieur du tube et porte l'aiguille magnétique ainsi que son index.

F de G est un cylindre en bois ou en cuivre (1) dont la hauteur est beaucoup moindre que son diamètre. Les bases de ce cylindre consistent en deux plaques en cuivre ou en verre; la supérieure de ces plaques est percée dans son centre d'une ouverture circulaire *H* (fig. 1 et 2).

J J (fig. 1 et 2). Deux ouvertures opposées l'une à l'autre et servant à introduire l'aiguille dans l'intérieur du cylindre.

Ce cylindre est enveloppé par le multiplicateur, qui consiste en deux fils de cuivre couverts en soie et tordus ensemble. C'est-à-dire que ce multiplicateur tourne autour du cylindre en traversant les deux bases et en longeant les parois latérales dans un sens à peu près parallèle

(1) Lorsqu'il s'agit de mesurer des courans très faibles on doit éviter autant que possible l'emploi du métal.

à l'axe. Chaque tour est parallèle au plan de l'ouverture *J*. En roulant le fil autour du cylindre, on commence par les tours *l l* (fig. 2) les plus rapprochés du diamètre des bases du cylindre. Les tours suivans se placent avec régularité immédiatement à côté de ceux qui précèdent, et l'on continue ainsi à entourer le cylindre jusqu'à ce qu'on soit arrivé le plus près possible des ouvertures *J*, opposées l'une à l'autre.

Il est important que les tours du multiplicateur soient de chaque côté en même nombre, qu'ils se touchent et qu'ils ne glissent pas de la position qu'on leur a une fois donnée.

Par le moyen suivant que M. Becquerel a eu la bonté de m'indiquer, on parviendra à les disposer avec la plus grande précision. On trace sur chacune des deux bases du cylindre un diamètre dans la direction que doivent avoir les tours du multiplicateur. Ensuite on continue à diviser les bases par des lignes parallèles à ces diamètres et dont les distances de l'une à l'autre sont égales au diamètre du fil qu'on veut employer. Lorsqu'on roule ce dernier autour du cylindre, chacun de ses tours se placera ainsi dans un de ces intervalles. Après avoir fait un nouveau tour, on le fixera à ceux qui le précèdent par quelques gouttes de mastic pour qu'il ne puisse plus se déranger.

Pour que le multiplicateur se prête facilement aux nombreuses courbures qu'on lui fait faire, on doit avoir soin de choisir du fil bien recuit, qui a par conséquent peu d'élasticité et fait que les tours s'appliquent précisément au cylindre.

Après avoir ainsi approché avec les tours du multi-

plicateur le plus près possible des deux ouvertures *I*, on peut couvrir une seconde fois le cylindre avec le multiplicateur en faisant remonter les tours vers les diamètres des bases ; et, répétant les mêmes opérations, on obtient le nombre voulu de couches du fil du multiplicateur, en observant de ne jamais finir ces tours dans l'intervalle entre l'ouverture *J* et l'axe du cylindre, mais de continuer jusqu'à ce qu'on soit arrivé à une de ces deux limites. Enfin il est nécessaire qu'il reste encore, du fil multiplicateur, des bouts libres d'une longueur suffisante pour établir la communication avec la source électro-magnétique.

On détord ces bouts libres du multiplicateur, ce qui donne quatre bouts séparés l'un de l'autre, et après s'être assuré de la manière ci-dessous indiquée qu'il y a une parfaite identité dans l'influence qu'exercent les deux fils multiplicateurs sur l'aiguille du galvanomètre, on soude à chacune de leurs quatre extrémités une petite aiguille de platine.

En formant les tours qui avoisinent le diamètre de la base supérieure du cylindre, on doit avoir soin de donner au fil multiplicateur près de l'ouverture de cette base une petite courbure en arc de cercle pour laisser cette ouverture libre ; et diminuant cette courbure à mesure qu'on s'éloigne du centre, on la fait bientôt disparaître sur les tours suivans.

k k Pivot sur lequel est fixé le cylindre du multiplicateur et qui traverse le centre du socle *A A*, et y tourne sur son axe dans un anneau *f f* (fig. 2) de cuivre par le moyen du levier *g g* (fig. 1 et 2) fixé à l'extrémité inférieure de ce pivot. Ce levier sert à la fois d'aiguille

qui indique l'amplitude de son mouvement par le moyen de degrés marqués sur la circonférence divisée du socle *AA*.

LL Trois supports surmontés d'une vis de pression servant à fixer la plaque *hh* après l'avoir centrée. Sur cette plaque, qui forme miroir, est tracé un cercle divisé en 360°. Le milieu de ce cercle est percé d'une ouverture circulaire *M* pour laisser passer le fil de suspension de l'aiguille.

Lorsqu'on veut introduire l'aiguille dans l'intérieur du cylindre, on y fait entrer par les ouvertures *M* et *H* le bout d'un fil de soie qu'on retire par l'ouverture latérale *J* et l'on attache ce bout à l'extrémité supérieure du porteur en cuivre *N* (fig. 2) de l'aiguille magnétique.

Cela fait, on tire le fil par l'autre bout, qui est resté hors du cylindre; le porteur avec son aiguille suit le mouvement du fil, et son col, c'est-à-dire la partie supérieure du porteur, monte par les ouvertures *M* et *H*. Dans cette position, on fait entrer une lame de bois par l'ouverture *J*; elle avance dans l'intérieur du cylindre jusqu'à ce que ses deux extrémités sortent par les ouvertures opposées *JJ*, tandis que son milieu empêche l'aiguille de tomber, et l'on fixe ainsi le col du porteur dans la position *N'*. Cela fait, on détache le fil de soie du col du porteur auquel on visse ensuite le porteur *n* de l'index, et l'on attache par le moyen d'un petit crochet ce porteur au fil *E*.

On n'a pas besoin de mettre l'index *n* dans le méridien de l'aiguille magnétique, on observe seulement à quel degré du cercle divisé l'index correspond lorsque l'aiguille est sollicitée par le seul magnétisme terrestre,

et l'on compte les amplitudes des déviations en partant de ce point comme de zéro.

Quand on veut se servir de l'instrument pour des expériences, on retire d'abord la lame de bois introduite dans l'intérieur du cylindre, et l'on abaisse ou on élève l'aiguille par le moyen du mécanisme, jusqu'à ce qu'elle se trouve à peu près au milieu de la hauteur *F G* du cylindre, car c'est dans cette position que l'aiguille exposée aux courans électro-magnétiques donne les déviations les plus grandes.

Le centre de la plaque de verre doit toujours correspondre à peu près à l'axe du cylindre pour que l'aiguille magnétique puisse se mouvoir librement; mais l'aiguille une fois dans la position mentionnée, on achève de centrer cette plaque avec la plus grande précision possible. Pour parvenir à ce but, il est nécessaire que le diamètre de l'ouverture *M* surpasse un peu celui de l'ouverture *H*. Pour centrer l'aiguille, on regarde par le tube de verre *D* l'axe du mouvement de l'aiguille magnétique, et par le mécanisme *a*, on la fait mouvoir pour l'amener dans l'axe du cylindre *F d e G*, et de même, par des légers mouvemens qu'on fait exécuter à la plaque *h h*, on rend la circonférence de l'ouverture *M* concentrique avec celle de l'ouverture *H*. Cette disposition doit rester la même, quel que soit le mouvement qu'on donne par le levier *g* au cylindre.

Cela fait, on tourne le cylindre jusqu'à ce que les tours du fil multiplicateur forment un angle droit avec le méridien magnétique.

Voici le moyen pour s'assurer qu'ils ont cette position. La déviation de l'aiguille doit être zéro quand on fait

passer un fort courant dans un sens par le multiplicateur, tandis que cette déviation, lorsque le courant passe dans un sens contraire, se rapproche de 180°.

On observe le degré que montre le levier et on lui fait faire un quart de tour sur son axe. Alors si le galvanomètre est bien fait, les tours du multiplicateur se trouvent dans le méridien magnétique, et l'on s'en assure de la manière suivante. Le galvanomètre une fois dans la position que nous venons d'indiquer, on fait passer un courant très faible par le multiplicateur, et lorsque les mouvemens de l'aiguille ont cessé, on observe sa déviation. Qu'elle se fasse, par exemple, vers l'est, on tourne ensuite le cylindre vers l'ouest, et on verra l'aiguille rester dans la même déviation du méridien magnétique. En continuant à tourner, on arrive cependant à un point où la déviation commence à diminuer. Là on arrête le mouvement du levier vers l'ouest, et on le fait retourner vers le méridien magnétique qu'on dépasse vers l'est jusqu'à ce que la déviation commence à diminuer. On fait passer ensuite le courant en sens inverse par le multiplicateur, et répétant la même expérience, on doit obtenir un résultat analogue. Le milieu entre les limites ainsi obtenues doit coïncider avec le méridien magnétique trouvé ci-dessus.

Il y a encore un autre moyen par lequel on peut vérifier la précision de ses observations, ou si l'on veut, de son instrument.

On ramène les tours du multiplicateur dans le méridien magnétique, et l'on fait agir sur l'aiguille un fort courant qui produise sur elle une déviation qui surpasse en amplitude l'angle compris entre le méridien magné-

tique et une des limites dont nous venons de parler.

Après avoir fait passer le courant dans les deux sens inverses par le multiplicateur, et après avoir observé les deux déviations ainsi produites, on divise en deux leur somme, et le degré qu'on obtient ainsi doit coïncider avec celui que les expériences précédentes ont indiqué pour méridien magnétique.

On trouvera toutefois qu'en combinant ces deux moyens l'un avec l'autre, on parviendra à régler le galvanomètre avec une précision plus que suffisante pour que la petite différence de direction qui peut encore rester entre le méridien magnétique et l'ensemble des tours du multiplicateur n'exerce pas une influence appréciable sur les expériences.

Comme les deux fils du multiplicateur sont d'une seule et même pièce et ont la même longueur et le même poids, il est probable qu'ils exercent à peu près la même influence électro-magnétique sur l'aiguille, et s'il existe une différence, on peut l'apprécier et la faire disparaître.

Il est clair que si les deux fils du multiplicateur exercent la même influence sur l'aiguille, et si l'on fait passer un courant quelque fort qu'il soit, dans un sens, par l'un de ces fils, et en un sens inverse par l'autre, l'aiguille n'éprouvera pas la moindre déviation. Cet effet du courant peut être produit de deux manières différentes qu'il faut employer l'une après l'autre.

Appelons 1 et 2 les deux bouts de l'un des fils multiplicateurs, et appelons 3 le bout du second fil qui correspond au bout 1 du premier fil et 4 celui correspondant au bout 2.

Après avoir établi le contact métallique entre 1 et 4,

on fait communiquer 2 et 3 avec les pôles d'une pile voltaïque. Si l'aiguille reste immobile, on est sûr que le galvanomètre n'est sujet à aucune erreur provenant de l'*arrangement mécanique* de ces deux fils, ce qui ne prouve toutefois rien pour leur *capacité à conduire* l'électro-magnétisme. Pour s'en assurer, il faut mettre les bouts 1 et 4 en communication avec l'un des pôles d'une pile voltaïque et faire passer le courant en même temps par l'un et l'autre des fils du multiplicateur et les faire communiquer ensuite par leurs deux autres bouts 2 et 3 avec l'autre pôle de la source électro-magnétique. Si les deux fils conduisent le courant aussi bien l'un que l'autre, ce courant se partagera en deux parties égales entre elles, et comme, dans leur disposition, la force électro-magnétique dont ils jouissent tend chacune à produire une déviation de l'aiguille dans une direction opposée à celle que produit l'autre, l'aiguille restera sans se mouvoir. Si cet équilibre de l'aiguille n'a pas lieu, on parvient à l'établir en raccourcissant convenablement les extrémités détendues du fil qui est le conducteur le plus faible.

Quant à la longueur du fil du multiplicateur et à la dimension du cylindre, il est clair que l'une et l'autre dépendent de l'emploi spécial auquel on destine son galvanomètre; mais en général on peut dire qu'on parviendra avec un peu de soin, sans trop augmenter les dimensions du cylindre, ce qui nuirait beaucoup à la sensibilité du galvanomètre pour des petites forces électro-magnétiques, à prévenir dans la marche de l'instrument toute irrégularité qui excède quelques minutes, il s'agit donc de pouvoir évaluer les déviations

avec une justesse égale à celle de l'instrument. Pour cela on peut rendre le diamètre du cercle divisé *hh* plus grand que celui du cylindre, si ce dernier n'a pas une circonférence suffisamment grande pour que l'on puisse atteindre la précision qu'on désire. En tous cas, le moyen suivant ajoute beaucoup à la justesse des observations.

Au lieu de faire finir l'index en pointe, on le termine par un petit disque *K'* gradué sur les deux surfaces de son bord terminal. La plaque *hh* étant un miroir, elle réfléchit la division tracée sur le petit disque *K'*, qui ainsi fera les fonctions de vernier. Pour cela on n'a qu'à tourner l'index jusqu'à ce qu'il ait une position oblique à l'égard de la plaque *hh*, telle que l'image d'un nombre convenable de divisions tracées sur *K'*, en se réfléchissant dans la plaque *hh*, occupe précisément l'espace d'un certain nombre de degrés du cercle tracé sur *hh*.

Par ce moyen, l'expérimentateur pourra s'assurer aussi avec la plus grande précision si en évaluant les déviations, il vise du même point de vue, car un peu à gauche ou à droite, l'image qui se présente avec la plus grande netteté, n'atteint pas ou dépasse l'espace fixé sur la plaque *hh*.

Le plan *K'* sert en outre à diminuer et à faire cesser plus tôt les dernières petites oscillations de l'aiguille, ce qui présente un avantage essentiel pour la justesse des observations.

On doit disposer l'index de manière que la pointe qui porte *K'* contrebalance le poids que l'attraction du pôle magnétique le plus rapproché de la terre ajoute à l'une des moitiés de l'aiguille.

Comme le vernier peut être très mince, le poids qu'il ajoute à l'index n'exercera aucune influence appréciable sur la sensibilité de l'instrument. D'ailleurs cette influence n'aurait quelque valeur que dans le cas où le courant serait si faible qu'il ne pourrait produire qu'une oscillation passagère et sans déviation appréciable sur l'aiguille non surchargée du poids du vernier; tandis que si le courant est assez fort pour déplacer l'aiguille, le petit poids du vernier n'a aucune influence. Je n'ai du moins pu trouver aucun changement remarquable dans la déviation d'une aiguille que j'ai successivement chargée et déchargée d'un poids beaucoup plus considérable qu'il n'est nécessaire de donner au vernier.

En tournant sur son axe en sens opposé, le tube de verre *D* ou simplement l'anneau *c*, on peut encore, dans des cas douteux, juger, par la résistance qu'oppose le fil à la torsion qu'il éprouve, laquelle des deux fractions du même degré donne la valeur la plus précise de la déviation qu'on veut évaluer.

Pour empêcher que les courans d'air ne troublent la marche de l'aiguille, on recouvre l'instrument d'une petite cage parallélipipède en verre *P P p p*, partagée en deux moitiés égales, suivant la diagonale *P p* de sa base, et dont les deux parties peuvent s'écarter en se mouvant l'une sur l'autre autour d'un arrêt vertical *P R*. Pour éviter tout frottement entre le socle *A A* et les bords inférieurs de cette cage, ces bords sont élevés d'une ou deux lignes au-dessus du plan de ce même socle sur lequel la cage pose, et lorsque la cage est fermée, ses bords inférieurs s'appliquent contre un petit cadre saillant *s s*, fixé au socle. Le milieu de la base *P P′ p* est

percé d'une ouverture ronde Q pour laisser passer le tube de verre C, qui doit avoir un diamètre un peu moindre que celui de cette ouverture, afin que la cage ne heurte pas ce tube. Selon le besoin, on peut changer la position de la cage en transposant son axe de mouvement PR dans l'ouverture R'. Cette cage est de beaucoup préférable à la cloche de verre qu'on emploie ordinairement pour couvrir les galvanomètres.

Il n'est pas besoin de dire que les communications entre les conducteurs de l'électricité se font par de petits vases remplis de mercure où l'on plonge les extrémités des conducteurs. Pour obtenir des résultats exacts, il est indispensable aussi que le courant ne soit pas interrompu pendant la série des expériences qu'on fait afin de trouver la limite jusqu'à laquelle la loi est applicable; c'est-à-dire que lorsqu'on veut enlever un conducteur du circuit électrique, il faut d'abord présenter à ce dernier un autre conducteur qu'on substitue à celui qu'on veut ôter.

Pour l'usage ordinaire qu'on fait du galvanomètre, on se sert d'un de ces multiplicateurs seulement; c'est lorsqu'on veut essayer l'instrument qu'on se sert de l'autre fil multiplicateur.

Du même fil de cuivre dont on a pris les deux multiplicateurs du galvanomètre on prend encore un troisième fil dont le poids et la longueur sont parfaitement les mêmes que ceux de chacun des deux fils multiplicateurs. On s'assure d'abord que ce troisième fil jouit à peu près de la même capacité conductrice que chacun des deux fils du multiplicateur. On introduit l'un après l'autre ces trois fils dans le circuit d'un courant très fort et l'on observe sur un galvanomètre sensible qui fait

partie du même circuit si la déviation de son aiguille augmente ou diminue par la substitution de l'un de ces fils à la place de l'autre. En raccourcissant le conducteur le plus faible, on parvient à faire disparaître toute différence dans la déviation de l'aiguille.

D'après ce que nous venons de dire, on voit bien qu'il est convenable de faire cette expérience avant que de rouler les deux fils multiplicateurs autour du cylindre.

On doit plier en tous sens le troisième fil et en former une pelote, afin qu'il n'exerce aucune influence sur l'aiguille aimantée en l'approchant, quoiqu'il conduise un courant.

Nous avons désigné plus haut par 1, 2, 3, 4 les quatre bouts des deux multiplicateurs, et nous nommerons par analogie 5 et 6 les deux extrémités du troisième fil, dont nous allons indiquer l'usage pour la recherche de l'intensité des courans.

On établit une communication entre les bouts 2 et 3 ainsi qu'entre le bout 1 et l'un des pôles d'une pile voltaïque, et enfin entre l'autre pôle de cette pile et le bout 4. Par cette combinaison du multiplicateur, le circuit électrique peut s'établir de deux manières, selon la position des pôles de la pile. La première combinaison, que nous désignerons par A, a lieu quand le courant entre par le bout 1, parcourt le premier multiplicateur, en sort par le bout 2 et entre par 3 dans le second multiplicateur, et après avoir une seconde fois fait son passage autour du cylindre du galvanomètre, sort enfin par le bout 4. Dans la seconde combinaison, que nous désignons par A', le courant parcourt les multiplicateurs dans la direction inverse.

Dans l'une et l'autre de ces deux combinaisons, il est clair que la déviation sera de la même amplitude que si les deux multiplicateurs étaient mis en communication chacun séparément avec un courant particulier de la même intensité que celui qui parcourt les deux multiplicateurs l'un après l'autre. En conséquence, la déviation que produit ce dernier courant sera l'effet d'une force électro-magnétique double de celle qui sollicite l'aiguille lorsqu'on fait passer le même courant par un seul des fils multiplicateurs du galvanomètre. Cela est toutefois juste pour le cas seulement où le même courant qui, en passant par un fil conducteur d'une longueur déterminée, jouit d'une certaine force électro-magnétique, ne perd rien de cette force lorqu'il est obligé de parcourir un conducteur parfaitement égal au premier, mais seulement d'une longueur double. Mais on sait que l'intensité du courant se perd en partie lorsqu'on allonge le circuit formé par les conducteurs, et cette perte est assez considérable pour qu'on ne puisse pas sans inconvénient la négliger lorsque le courant est tant soit peu fort. C'est donc pour éviter un changement dans la longueur des conducteurs qu'on emploie le troisième fil. En effet, on voit que cette longueur reste toujours la même, si l'on prend l'un des arrangemens, *AA'*, ou si en faisant communiquer le courant avec le bout 1, on le fait passer par le fil multiplicateur et sortir par le bout 2, d'où il entre par le bout 5 dans le troisième fil pour retourner enfin par le bout 6 dans la pile. Nous désignerons cette disposition du circuit par *B*, tandis que nous appellerons le circuit *B'*, lorsqu'au contraire, le courant

entre d'abord dans le bout 6 et parcourt ainsi les conducteurs dans une direction inverse.

On voit bien que la déviation produite par l'arrangement A doit être de la même amplitude que celle qu'on obtient par l'arrangement A', seulement les déviations se font dans un sens inverse l'un de l'autre. De même les déviations produites par les arrangemens B et B' sont tous les deux de la même grandeur, mais en sens inverse. On peut donc remplacer dans les expériences l'un par l'autre ces deux arrangemens pour vérifier les déviations observées, ce qui est d'autant plus nécessaire qu'il arrive le plus fréquemment que la force électro-magnétique de la pile varie un peu pendant le temps qui s'écoule d'une observation à l'autre. Dans les expériences subséquentes, les arrangemens se trouvent souvent dans l'ordre suivant, A, B, B' et A', afin qu'en prenant d'une part le terme moyen entre A et A' et de l'autre celui entre B et B', toute différence causée par le changement que la pile a pu éprouver disparaisse.

Mais puisque la force électro-magnétique du galvanomètre dans l'arrangement A ou A' est le double de celle de l'arrangement B ou B', il est évident que si, comme comme nous le supposons, la force électro-magnétique du galvanomètre est proportionnelle à la *tangente* de l'angle de déviation, on doit avoir équation $2 \text{ Tg. } b = \text{Tg. } a$, où a indique l'angle de la déviation produite par l'arrangement A ou A', et b indique l'angle de celle due à l'arrangement B ou B'.

En appliquant cette loi à une série d'expériences, on trouve donc les limites entre lesquelles il n'y a aucune

différence appréciable entre la loi et les résultats de ces expériences.

Mais, quoique entre les limites trouvées, cette loi soit parfaitement applicable au galvanomètre, lorsque les expériences sont faites de la manière que nous venons de décrire, on ne pourra en *tout* cas s'en servir sans une certaine modification. Prenons un exemple : supposons que l'arrangement A ait donné une déviation de 28° 11′, et que B ait produit une déviation de 15°, cequi se trouve parfaitement d'accord avec la loi, car $2Tg\ 15° = 28°\ 11'$.

Maintenant, si l'on a deux courans qui, chacun séparément, produisent sous l'arrangement B une déviation de 15°, leurs forces réunies sous le même arrangement B devraient produire une déviation de 28° 11′, ce qui n'a pas lieu, car la déviation que donne l'expérience sera toujours un peu moindre que 28° 11′; si toutefois le courant n'a pas changé pendant les expériences.

Pour porter la déviation à ce point, il faut qu'en conservant l'arrangement B on plonge le bout 3 dans le même vase de mercure où se trouve le bout 1, et qu'on établisse de même la communication entre les bouts 2 et 4, de manière que le courant, en passant par le galvanomètre, se répande en même temps sur les deux multiplicateurs.

On voit par là que la différence dont il s'agit vient de ce que le courant, en passant seul par l'un des multiplicateurs, peut produire une déviation de 15°; mais lorsqu'un autre courant d'une force égale vient parcourir en même temps avec lui le même multiplicateur, ils perdent tous les deux de leur force, vu que la capacité conductrice du fil multiplicateur ne suffit plus pour lais-

ser passer librement les deux courans; ou, ce qui revient au même, la résistance du conducteur croît dans une certaine proportion, lorsque l'intensité du courant augmente.

La différence dont nous parlons est insensible jusqu'à ce que le courant ait acquis un certain degré d'intensité, et la loi n'est rigoureusement applicable que jusqu'à ce degré. Pour les degrés supérieurs, il faut employer un autre galvanomètre dont le fil multiplicateur a un diamètre plus considérable, ce qui recule les limites entre lesquelles a lieu cette parfaite concordance entre les résultats que fournissent les expériences et ceux qu'indique la loi.

Mais ce changement n'est pas nécessaire, car on peut encore se servir du même instrument pour ces mêmes forces électro-magnétiques, en appliquant toujours au résultat trouvé par le calcul la petite correction qu'on doit y faire et qu'on trouve par des expériences de degré à degré, depuis le point où la différence devient appréciable jusqu'à la limite où la loi elle-même est insuffisante.

Comme il y a pour faire ces expériences plusieurs méthodes tout aussi faciles l'une que l'autre, on n'a qu'à choisir parmi elles celle qu'on voudra pour établir une fois pour toutes l'échelle de cette différence pour l'instrument dont on se sert.

Quant à la limite jusqu'à laquelle la force du courant est proportionnelle à la *tangente* de l'angle de déviation, on voit bien qu'elle doit varier selon la construction de chaque galvanomètre; car elle dépend, d'une part, de la plus ou moins grande partie du cylindre que recouvre le multiplicateur, ainsi que de la hauteur de ce même

cylindre, et d'autre part, de la distance qu'il y a entre les pôles de l'aiguille aimantée et son axe de rotation.

La *tangente* de l'angle de déviation doit être encore proportionnelle à la force électro-magnétique, si l'on substitue une autre aiguille aimantée avec des pôles renversés à la place de l'index (1).

Enfin il est évident que pour rendre un des galvanomètres, que j'ai l'honneur de proposer, comparable à un autre de quelque dimension qu'il soit, mais construit toutefois selon le même principe, il faudrait trouver une bonne source électro-magnétique constante et prendre la déviation qu'elle produit pour point fixe de tous les galvanomètres.

Pour prouver qu'il y a au moins beaucoup de probabilité qu'on puisse parvenir par des recherches à trouver un élément électro-magnétique à force constante, il me suffira de citer quelques passages du mémoire mentionné de M. Nobili.

« Les courans hydro-électriques, quel que soit le li-

---

(1) Dans ce cas il faut partager le cylindre en deux moitiés égales suivant l'intervalle des deux premiers tours du multiplicateur, et les réunir par une charnière placée du côté ou les fils du multiplicateur passent d'une moitié à l'autre. De cette manière les deux parties du cylindre pourront être entièrement couvertes par le multiplicateur sans laisser de place pour les ouvertures *L L*, et l'on introduira l'aiguille dans le cylindre en écartant un peu les deux parties de ce dernier. Quant à la plaque *h h* sur laquelle sont tracées les divisions, elle doit également être partagée en deux, sans cela on ne pourrait guère placer rigoureusement les aiguilles toutes les deux dans le méridien magnétique.

quide interposé, sont trop variables pour que l'on puisse compter sur la constance de leurs effets. J'ai fait à cet égard un grand nombre d'essais, mais tous sont restés sans succés; j'ai mieux réussi avec les courans thermo-électriques. On sait que la chaleur suffit à elle seule pour exciter des courans électriques, et que ces courans exercent un action qui ne varie pas tant que les conditions de température demeurent les mêmes. Or, nous avons dans la glace fondante et dans l'eau bouillante, à la pression de 28 pouces, deux points fixes de chaleur que l'on peut se procurer facilement pour tout le temps que l'on désire; si l'on prépare donc une combinaison thermo-électrique en soudant les deux bouts d'un fil de métal à deux fils d'un autre métal; si l'on échauffe l'une des deux jonctions jusqu'au degré de l'eau bouillante, et si l'on refroidit l'autre jusqu'au degré de la glace, il est évident que l'on obtiendra de cette manière un courant qui ne changera pas d'intensité tant que durera la cause qui le produit, savoir l'action des deux températures externes 0° 80″. Celui-ci sera, à la rigueur, un courant de force constante, car l'élément thermo-électrique qui le produit est susceptible d'une précision qui ne laisse rien à désirer, comme je m'en suis assuré par des expériences répétées. »

III. *Table des expériences.*

Avant de donner les résultats de mes expériences, je ferai remarquer que le galvanomètre avec lequel elles ont été faites, loin d'être construit avec soin et de réunir tous les avantages indiqués ci-dessus, n'est qu'un

instrument grossièrement ébauché qui n'était réellement destiné qu'à faire les premiers essais pour vérifier les résultats auxquels m'avait conduit le calcul.

Ces expériences ne tendent donc qu'à prouver en général l'existence de la loi dont j'ai fait souvent mention. Mais je suis loin de prétendre avoir atteint par elles toute la précision possible. Toutefois les résultats obtenus sont assez exacts pour que chacun puisse juger jusqu'à quel point de justesse il est probable de pouvoir les porter, en employant un instrument fait avec plus de soin.

Je vais donner en quelques mots une idée du galvanomètre dont je me suis servi.

Les deux fils multiplicateurs tordus ensemble ne couvrent de chaque côté des diamètres des bases le cylindre que jusqu'à 45° à 47° de la circonférence. Les tours de ces fils ne forment qu'une seule couche, et, au lieu de se toucher uniformément comme ils le devraient, ils sont à des distances plus ou moins grandes les uns des autres. Par exemple, les premiers tours de chaque côté du diamètre se touchent, tandis que la corde de l'arc de la circonférence qui sépare quelques-uns des derniers tours est souvent de 2 millimètres environ, tandis que le diamètre de la base n'est que de 70 millimètres et la hauteur du cylindre de 23 millimètres.

Le diamètre du cercle divisé a 85 millimètres.

Tous les degrés entiers sont marqués sur la circonférence. Le cylindre tourne bien autour de son axe ; mais comme celui-ci est en bois, son adhésion et son frottement contre le socle qui est également en bois empêche la régularité du mouvement, et c'est pourquoi je n'ai

pas pu m'en servir pour régler suffisamment le galvanomètre.

Relativement aux premiers de ces défauts, l'instrument aurait pu être assez facilement corrigé, et j'avais d'abord l'intention de le faire; mais, avant de m'en occuper, je voulais pourtant faire quelques expériences d'essai.

Quoique je fusse déjà convaincu par des expériences faites par d'autres physiciens de l'extrême justesse que peuvent atteindre les observations par le moyen du galvanomètre, je me suis pourtant bientôt aperçu que mon instrument donnait des résultats plus exacts que je n'osais l'espérer, et plus que suffisans pour le but que je me proposais; j'ai donc pensé pouvoir employer l'instrument tel qu'il est pour mes expériences, d'autant plus que même un léger perfectionnement n'aurait cependant pas permis de faire toutes les recherches nécessaires sur la nature de l'espèce de galvanomètre que je me propose. Pour cela, il m'aurait fallu un instrument beaucoup plus exact dans sa construction, mais le peu de temps dont je pouvais disposer ne m'a pas permis d'attendre le délai nécessaire pour la fabrication d'un tel instrument.

Les tours du multiplicateur étaient placés pendant les expériences dans le méridien magnétique. L'instrument une fois centré, j'ai laissé la plaque dans la position dans laquelle elle se trouvait accidentellement, et c'est la raison pour laquelle je n'ai pas pu compter les degrés de déviation en partant de zéro; mais, soustrayant après le nombre de degrés indiqué par l'index, dans sa position non déviée, du nombre indiqué lors de la déviation, j'ai obtenu également la véritable déviation.

Cette position non déviée de l'aiguille est marquée ci-dessous comme = 0.

Outre les degrés entiers, 15′, 20′ et 30′ sont les seules subdivisions dont je me suis servi pour évaluer les déviations. Lorsque l'index m'a paru montrer une fraction moindre que $\frac{1}{3}$, mais plus grande que $\frac{1}{4}$ de degré, j'ai désigné dans la table suivante ce cas par 15′ + ou par 20′ —.

Expérience première.

221° 40′ = B	238° 15′ = A	195° 45′ = 0	195° 45′ = 0
195 45 0	195 45 0	153° 15′? (20′) A′	169 45 B′
25 55	42 30	42 30 (25′?)	26

2 Tg 26° = Tg 44° 17′
42 30
Diff. = + 1 47

Expérience seconde.

232° 40′ = A	195° 45′ = 0	217° 15′ = B	195° 45′ = 0′
195 45 0	174 30 B′	195 45 0	159 A′
36 55	21 15	21 30	36 45

2 Tg 21° 20′ = Tg 38°
36 50′
Diff. = + 1 10

Expérience troisième.

195° 45′ = 0	195° 45′ = 0	215° 45′ = B	230° 45′ = A
160 45 + = A′	175 45 + = B′	195 45 0	195 45 0
35 —	20 —	20	35

2 Tg 20° = Tg 36° 3′
35
Diff. = + 1 3

Expérience quatrième.

195° 45′ = 0	230° 20′ = A	215° 15′ + = B	195° 45′ = 0
176 15 — = B′	195 45 0	105 45 = 0	161 A′
19 30 +	34 35	19 30 +	34 45

2 Tg 19° 35′ = Tg 35° 26′
34 35
Diff. = + 51

Expérience cinquième.

213° 30′ = B	195° 20′ = 0	228° 30′ = A	195° 20′ = 0
195 20 0	162 15 — = A′	195 20 0	177 B′
18 10	33 5 +	33 10	18 20

2 Tg 18° 10′ = Tg 33° 17′
33 8
Diff. = + 8

2 Tg 18° 20′ = 33° 32′
33 8
Diff. = + 14

Expérience sixième.

195° 20′ 0	213° = B	195° 20′ = 0	227° 30′
177 25 B′	195 20′ 0	167 15 A	195 20
17 35	17 10	32 5	32 10

2 Tg 17° 35′ = Tg 32° 22′
32 8
Diff. = + 14

2 Tg 17° 40′ = Tg 32° 30′
32 8
Diff. = + 22

Expérience septième.

195° 45′ = 0	195° 45′ = 0	216° + B	226° — A
165 30 A′	179 30 B′	195 45′ = 0	190 45′ = 0
30 15 +	16 15	16 15 +	30 15 —

2 Tg 16° 15′ = Tg 30° 14′
30 15
Diff. = 1

Expérience huitième.

211° + (4 ½) = B	195° 45′ = 0	224° 15′ + A	195° 45′ = 0
195 45′ 0	167 15 A′	195 45 0	180 15 B′
15 15 + (10′?)	28 30 +	28 30	15 30

2 Tg 15° 20′ = Tg 28° 44′
28 30
Diff. + 14′

Expérience neuvième.

195° = 0	209° 5′ = B	195 = 0	222° = A
168 A′	195 0	180 45′ B′	195 0
27	14 15	14 15 +	27

2 Tg 14° 15′ = Tg 26° 56′
27
Diff. — 4

Expérience dixième.

212° 20′ = B	224° = A	199° 30′ = 0	199° 30′ = 0
199 30 0	199 30′	186 30 B′	175 A′
12 50	24 30	13 —	24 30

2 Tg 12° 50′ = 24° 24′
24 30
Diff. = — 6

2 Tg 13° = 24° 47′
24 30
Diff. = + 17

Expérience onzième.

219° 15′ = A	207° 40′ = B	195°	195°
195 0	195 0	182 15′ = B′	170 45′ = A
24 15	12 40 +	12 45	24 15

2 Tg 12° 40′ = 24° 12′
24 15
Diff. — 3

2 Tg 12° 45 = 24° 24′
24 15
Diff. + 9

Expérience douzième.

14° = 0	14 = 0	37° 45′ = A	26° 30′ = B
350 15′ A′	1 40′ B	14	14
23 45	12 20	23 45	12 30

$\frac{1}{2}$ Tg 23° 45′ = Tg 12° 24

Expérience treizième.

195° = 0	206° 45′ = B	195° = 0	217° 45′ = A
183 20′ B′	195 0	172 15′ A′	195 0
11 40	11 45	22 45	22 45
207° = B	195° = 0		
195 0	183 B′		
12	12		

$\frac{1}{2}$ Tg 22° 45′ = Tg 11° 51′
11 52 30″
Diff. = — 1 30

Expérience quatorzième.

32° 30′ = A 14 o 18 30	14° = o 4 30′ B′ 9 30	23 20′ = B 14 o 9 20	14° = o 355 30′ A 18 30
2 Tg 9° 20′ = 18° 12′ 18 30 Diff. = — 18		2 Tg 9° 30′ = 18° 30′ 18 30 Diff. = o	

Expérience quinzième.

212° 15′ = A 195 o 17 15	204° — = B 195 o 9	195° o 117 40′ B′ 17 20	195° o 186 + A′ 9 —
½ Tg 17° 15′ = 8° 30′ 8 50 ? Diff. = — 20 ?		½ Tg 17° 20 = 8° 52′ 8 50 ? Diff. = + 2 ?	

Expérience seizième.

23° = A 14 o 9	18° 30′ = B 14 o 4 30	14° = o 5 A′ 9	14° = o 9 30′ B′ 4 30
2 Tg 4° 30 = Tg 8° 57′ 9 Diff. = 3			

Expérience dix-septième.

14° = o 10 20′ B′ 3 40	14° = o 7 A′ 7	21° = A 14 o 7	17° 20′ + = B 14 = o 3 30 +
½ Tg 7° = Tg 3° 31′ 3 30 Diff. = 1			

Expérience dix-huitième.

14° = o 8 40′ A′ 5 20	14° = o 11 20′ B′ 2 40	19° 20′ = A 14 o 5 20	16° 40′ = B 14 o 2 40
2 Tg 2° 40′ = Tg 5° 20′			

Recherches sur la Nature de l'Acide phosphorique qui constitue les Phosphates naturels ;

Par M. Boussingault.

On doit au docteur Engelhard d'avoir observé que l'acide phosphorique chauffé à la chaleur rouge, et ensuite dissous dans l'eau, précipitait l'albumine. Cette propriété nouvelle, qu'il ne possède pas avant la calcination, lui a fait donner le nom d'acide pyrophosphorique. Peu de temps après, le docteur Clark remarqua que le phosphate de soude, qui, comme on sait, précipite en jaune les sels d'argent, formait un précipité blanc dans les mêmes sels, lorsqu'il avait été préalablement calciné.

M. Gay-Lussac lia ces deux observations, en faisant voir que les propriétés acquises par le phosphate de soude, pendant sa calcination, étaient une conséquence des modifications qu'éprouve l'acide phosphorique lui-même dans des circonstances semblables. En effet, en combinant directement de l'acide phosphorique récemment fondu, avec de la soude, il obtint du *pyrophosphate*. L'acétate de plomb, décomposé par le pyrophosphate de soude, donna naissance à un phosphate de plomb, qui ne différait en rien, par ses caractères extérieurs, du phosphate ordinaire, mais dont l'acide, isolé par l'hydrogène sulfuré, troublait fortement l'albumine, et occasionait un précipité blanc dans le nitrate d'argent. En un mot, il fut possible d'extraire de ce phosphate

un acide qui jouissait des propriétés de l'acide pyrophosphorique.

Les choses en étaient donc à ce point, qu'étant donné un phosphate insoluble, on pouvait dire, avec un certain degré de certitude, si l'acide qui le constituait avait subi ou non une température élevée. Cette question paraissait intéresser vivement la physique du globe, puisqu'elle semblait permettre d'assigner l'origine ignée ou aqueuse des phosphates que l'on rencontre dans la nature, et par suite celle des filons ou des roches qui les renferment. C'est dans ce but que j'ai entrepris l'examen d'un assez grand nombre de phosphates d'époques géologiques différentes ; et bien que mes prévisions n'aient pas été complètement réalisées, les résultats que j'ai obtenus ne sont peut-être pas tout-à-fait indignes d'être connus.

Pour isoler l'acide des phosphates naturels, j'ai fait usage des procédés suivans :

Les plombs phosphatés étaient dissous à froid dans l'acide nitrique étendu d'eau ; la dissolution était précipitée par l'ammoniaque et le précipité bien lavé. On obtenait ainsi un phosphate très divisé, et qui pouvait être rapidement décomposé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur, débarrassée de l'hydrogène sulfuré, contenait presque toujours de l'acide hydrochlorique, dû à la présence du chlore dans la plupart des phosphates examinés ; mais cet acide, lorsqu'il est très délayé, ne trouble pas la réaction de l'albumine.

Le phosphate de cuivre, qui, comme le phosphate de plomb, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, fut soumis au même traitement, avec cette seule différence que la dissolution acide fut saturée par un alcali fixe.

Après plusieurs essais, je me suis arrêté au procédé qui suit pour obtenir l'acide de la chaux phosphatée. A la dissolution du minéral dans l'acide nitrique dilué, on ajoutait avec précaution de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur commençât à devenir louche; alors on versait de l'acétate de plomb qui formait un abondant précipité. Le phosphate de plomb était alors soumis à l'action du gaz hydrogène sulfuré.

Enfin, les phosphates naturels qui ne pouvaient pas être traités d'une manière aussi directe, comme les phosphates de fer, de manganèse, et les uranites d'Autun et de Cornwall, on les dissolvait d'abord dans l'acide nitrique étendu, et le précipité qu'on obtenait de cette dissolution par l'addition de l'ammoniaque était mis en digestion dans l'hydrosulfate d'ammoniaque. On transformait ensuite le phosphate d'ammoniaque en phosphate de plomb, qui était alors soumis au traitement déjà décrit.

En me livrant à ce travail, j'avais imaginé que les phosphates provenant de terrains cristallins, auxquels on attribue généralement aujourd'hui une origine ignée, donneraient de l'acide *pyrophosphorique*. Je m'attendais au contraire à rencontrer de l'acide *phosphorique* dans les phosphates appartenant aux dépôts récens. C'est ce que l'expérience n'a point confirmé. Dans tous les phosphates que j'ai examinés, je n'ai pu découvrir que l'acide phosphorique. Voici le nom de ces phosphates : je les dois à la libéralité de M. Brongniart.

Des terrains anciens.

Plombs phosphatés de Zchopau (Saxe); 2° de Huel-

goat (Bretagne) ; 3° de Leadhills (Ecosse); de Pontgibaut (Auvergne).

Cuivre phosphaté de Fireberg, Nassaw-Essingen.

Huraulite (Limoges), *Uranites*.

Chaux phosphatée d'Arendal (Norwége).

Des terrains de sédimens.

Plomb phosphaté d'Amberg (Bavière).

Fer phosphaté de Barlington (New-Jersey).

Fer phosphaté de Prutnau, des bords de la Baltique.

Chaux phosphatée de Logrono, en Estramadure.

Des terrains volcaniques.

Chaux phosphatée du cap de Gates, en Portugal.

L'apatite du cap de Gates se trouvant dans une roche que l'on considère comme une lave, il peut paraître surprenant d'y rencontrer encore de l'acide phosphorique. Cependant il se peut que l'apatite qui tapisse si souvent cette prétendue lave n'ait été réellement déposée que postérieurement à l'apparition de la roche. Il se peut encore que ce phosphate ait fait primitivement partie des roches qui sont entrées comme matériaux dans des produits volcaniques qui ont surgi au cap de Gates; et dans ce cas, c'est-à-dire si le phosphate était formé avant d'avoir supporté une haute température, il aura dû nécessairement se retrouver dans la lave à son état primitif. En effet, les expériences suivantes établissent que certains phosphates ne sont pas modifiés par la chaleur, comme il arrive pour les phosphates alcalins.

J'ai porté et maintenu à la température rouge une certaine quantité de phosphate de plomb ; j'en ai fondu une autre partie ; dans aucun de ces cas je n'ai pu produire du pyrophosphate. M. Stromeyer avait déjà fait la même remarque sur le phosphate d'argent. Pour me convaincre que l'acide phosphorique que j'obtenais dans mes expériences n'était pas un résultat de l'opération sur l'acide pyrophosphorique qui aurait réellement pu se trouver dans les phosphates, je soumis au même traitement du pyrophosphate de plomb artificiel ; j'obtins alors de l'acide pyrophosphorique. On ne peut donc tirer de la présence des phosphates aucune induction contraire à l'hypothèse qui admet que des phénomènes ignés ont pu modifier les filons qui les renferment, puisqu'il semble établi que les phosphates insolubles ne sont pas changés en pyrophosphates par l'action du feu.

Si les phosphates insolubles ne subissent pas de changement quand on les expose à la chaleur, il paraît également que les pyrophosphates insolubles ne passent pas à l'état de phosphate par l'action de l'humidité. L'acide pyrophosphorique, le pyrophosphate de soude, lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, se transforment en quelques jours à l'état d'acide phosphorique et de phosphate de soude ; le pyrophosphate de plomb, conservé sous l'eau, n'a encore subi, après deux mois, aucun changement, et l'on ne voit pas en effet pourquoi se modifierait l'acide d'un sel sur lequel l'eau ne semble avoir aucune action.

Lorsque les phosphates que nous rencontrons dans les filons se sont formés, il n'existait que de l'acide phosphorique ; peut-être l'acide pyrophosphorique, qui a

dû nécessairement exister à l'époque de l'incandescence de notre planète, avait-il déjà été modifié par l'eau. L'apparition des phosphates dans les filons n'a donc probablement eu lieu qu'à une époque où la température de la terre était déjà très peu élevée. On peut même indiquer la limite de cette température, qui est celle à laquelle l'acide phosphorique passerait à l'état d'acide pyrophosphorique. Ce passage s'effectue à une température beaucoup plus basse qu'on ne le croit généralement. Je rapporterai d'autant plus volontiers les circonstances sous lesquelles j'ai vu se modifier l'acide phosphorique, que, dans mes premières expériences, cette transformation se faisait si facilement et tellement à mon insu, que j'avais été conduit à admettre l'existence de l'acide pyrophosphorique dans les phosphates naturels.

L'acide des phosphates que j'obtenais en dissolution par suite du traitement que j'ai décrit plus haut, contenait presque toujours de l'acide hydrochlorique dû à la présence du chlore, si fréquente dans les phosphates naturels. Dans le principe, craignant que cet acide ne troublât les réactions que je cherchais à obtenir, je l'expulsai en évaporant la liqueur acide jusqu'à siccité. L'évaporation se faisait dans une capsule de porcelaine, et à la chaleur d'une lampe alimentée avec de l'huile. En reprenant par l'eau, j'obtenais constamment une liqueur acide qui formait un précipité très abondant dans l'albumine, et qui précipitait en blanc le nitrate d'argent. Ces réactions, propres à l'acide pyrophosphorique, ne se manifestaient jamais avant que l'évaporation eût été terminée. Ayant ensuite constaté, par des expériences comparatives, que l'acide hydrochlorique dilué ne troublait

pas d'une manière sensible la réaction de l'acide pyrophosphorique sur l'albumine, je fus conduit à penser que ce dernier acide pouvait se former en chauffant l'acide phosphorique à la simple chaleur de la lampe, c'est-à-dire à une température qui n'excède certainement pas celle à laquelle le mercure entre en ébullition.

Pour m'en convaincre, je pris de l'acide phosphorique préparé par l'action de l'acide nitrique sur le phosphore, et dont la dissolution ne troublait aucunement l'albumine. Je concentrai cette dissolution acide, et de temps à autre je l'essayai par l'albumine. L'acide pyrophosphorique commença à se manifester lorsque le liquide eut pris la consistance sirupeuse. Il résulte de cette expérience, que la chaleur rouge n'est pas indispensable pour modifier l'acide phosphorique.

En posant en principe que les pyrophosphates insolubles ne se transforment pas en phosphates; ou en d'autres termes, que les phosphates qui sont dans les filons ne sont pas le résultat d'une modification des pyrophosphates, nous arrivons aux conséquences suivantes :

1° La combinaison de l'acide qui s'est combiné aux différentes bases pour constituer les phosphates qui se trouvent dans les filons, a eu lieu à une température qui n'a pas excédé celle de l'ébullition du mercure. M. Fournet, par des considérations d'un autre ordre, est arrivé à la même hypothèse.

2° L'absence des pyrophosphates dans les mêmes filons n'est pas une preuve que les matières qui y sont

contenues n'aient subi, après leur formation, une haute température ; car nous avons vu que la chaleur rouge ne modifiait pas les phosphates insolubles.

Observations sur la Composition chimique des Corps gras ;

PAR M. L. R. LE CANU,

Professeur titulaire à l'École de pharmacie de Paris.

On admet généralement que la plupart des corps gras d'origine animale ou végétale, tels que l'axonge, le suif de mouton, l'huile d'olive, etc., présentent essentiellement la même composition chimique, et ne diffèrent entre eux que par la plus ou moins grande proportion de matière solide qu'ils renferment.

Cependant, lorsque l'on vient à les traiter comparativement par l'éther, on ne tarde pas à reconnaître entre ces corps des différences prononcées.

Ainsi l'huile d'olive se dissout complètement à la température de + 15° dans une fois et demie son poids d'éther, tandis qu'il faut, dans les mêmes circonstances, plus de 60 parties de ce véhicule pour dissoudre une seule partie de suif de mouton.

Et ce qui prouve que cette différence n'est pas uniquement due, comme on pourrait le penser, à la plus faible proportion de matière liquide que contient l'huile employée, c'est que l'on obtient des résultats analogues

alors même qu'on opère, soit sur du beurre de coco, soit sur du beurre de cacao que leur consistance rapproche beaucoup des graisses animales avec lesquelles on les compare, soit enfin qu'on opère sur la partie solide de l'huile d'olive elle-même séparée par le filtre et l'imbibition dans des feuilles de papier non collé de la matière liquide qui l'accompagnait.

Ce fait que j'avais eu l'été dernier l'occasion de constater, en m'occupant, pendant mon cours à l'école de pharmacie, de rechercher un moyen prompt et facile de distinguer l'axonge d'un mélange d'huile et de cire, m'a conduit à des observations que je crois dignes d'être soumises au jugement de l'Académie, puisqu'elles peuvent ajouter quelque chose aux travaux si remarquables d'un de ses plus célèbres membres.

J'espère, en effet, démontrer dans le cours de ce mémoire que la composition chimique des corps gras n'est pas tout-à-fait telle qu'on a dû l'admettre jusqu'à ce jour.

Que l'on introduise dans un flacon à large ouverture, lui-même placé au bain marie, 100 grammes de suif de mouton, puis, quand le suif aura été fondu, que l'on retire le flacon du bain marie et qu'on verse en plusieurs fois sur la graisse liquide qu'il contient, en ayant à chaque addition le soin d'agiter le mélange et de boucher immédiatement le flacon, son poids environ d'éther, qu'on laisse refroidir, et quand le mélange que sa consistance fera ressembler à l'axonge sera parfaitement refroidi, qu'on le retire à son tour du flacon et l'exprime fortement, d'abord dans un linge entre les doigts, ensuite à la presse après l'avoir cette fois étendu en couches minces entre des feuilles de papier non collé; l'on obtiendra

pour résultat une matière solide, blanche, sans odeur et sans saveur, extérieurement assez semblable à la stéarine de M. Chevreul, mais présentant des caractères chimiques fort différens.

Séparée de l'éther et comprimée, elle est en petites lames nacrées, brillantes comme la cétine ou l'acide stéarique, ce qui n'a jamais lieu avec la stéarine de M. Chevreul. Fondue, elle est en masse sans texture cristalline et demi-transparente comme la cire, mais infiniment plus cassante, car on peut aisément la réduire en poudre. Un thermomètre qu'on y plonge quand elle est fondue, s'abaisse d'un certain nombre de degrés et remonte ensuite au moment où s'opère sa complète solidification.

Dans une première expérience la colonne de mercure est remontée à + 54,5.

Dans une deuxième, à + 54.

Dans une troisième, à + 53.

Dans une quatrième, à + 53,5.

Chauffée plus fortement, elle entre en ébullition, et fournit sans se colorer sensiblement un produit solide analogue à celui que nous avions obtenu, M. Bussy et moi, par la distillation de l'axonge et du suif, plus solide toutefois, et dont on peut, au moyen de la pression et de cristallisations dans l'alcool convenablement répétées, extraire un acide fusible à + 65, indice certain, d'après M. Chevreul, de la présence de l'acide stéarique.

Si dans nos recherches sur la distillation de l'axonge et du suif, nous avons cru, M. Bussy et moi, pouvoir annoncer qu'ils ne produisent pas d'acide stéarique, c'était donc probablement parce que la présence d'un corps étranger nous en avait masqué l'existence, car tout

porte à penser que l'acide stéarique doit se produire pendant la distillation de ces corps, comme pendant celle de la matière que nous examinons.

L'alcool du commerce marquant 36° à l'aréomètre de Baumé, l'alcool plus concentré marquant 97° à l'alcoomètre centésimal de M. Gay-Lussac, ne la dissolvent sensiblement qu'à chaud, et par le refroidissement la laissent déposer presque en totalité sous forme de flocons blancs neigeux.

L'éther bouillant la dissout en grande proportion; mais à la température de + 15°, l'éther refroidi n'en contient plus que $\frac{1}{225}$ de son poids.

La potasse caustique en dissolution concentrée la dissout à chaud, en donnant naissance à un véritable savon soluble à la fois dans l'alcool et dans l'eau.

Si l'on décompose par l'acide hydrochlorique la dissolution aqueuse de ce savon, et si l'on dissout ensuite à chaud dans l'alcool acidulé, afin d'en séparer les dernières portions d'alcali, la matière grasse figée à la surface de l'eau refroidie, on s'aperçoit, après l'avoir précipitée au moyen de l'eau et lavée jusqu'à ce que les dernières eaux de lavage cessent de rougir le papier bleu de tournesol et de précipiter le nitrate d'argent, que la matière grasse dont le poids après dessication au bain marie représente les 0,9686 seulement du poids de la matière mise en expérience, a complètement changé de nature.

Elle est devenue soluble à froid dans l'éther, très soluble à chaud dans l'alcool qu'elle rend acide au papier, fusible à + 64°; enfin elle a acquis les principaux caractères de l'acide stéarique, à cette légère différence

près qu'elle est un peu plus fusible. Une dissolution dans l'alcool, suivie d'une cristallisation, élève de deux degrés son point de fusion ; mais ce point une fois atteint, il ne m'a plus été possible de le dépasser. Cependant l'acide stéarique est, selon M. Chevreul, fusible à + 70°.

A quoi tient cette différence? Je l'ignore complètement, et je me borne à la signaler en faisant observer comme une coïncidence fort singulière que M. Bussy, dans le courant des importantes recherches qu'il poursuit en ce moment, n'a jamais de son côté obtenu un acide stéarique fusible à plus de 66°.

Dans la liqueur acide provenant de la décomposition du savon, on retrouve, en l'évaporant après saturation complète par le carbonate de soude afin de prévenir la réaction de l'excès d'acide hydrochlorique, puis reprenant par l'alcool concentré le produit de cette évaporation, une certaine quantité de glycérine (8 pour 100 environ) (1).

---

(1) La complète solubilité dans l'éther froid du produit de la décomposition du savon m'a paru indiquer plus sûrement que ne le fait sa solubilité dans l'alcool bouillant, l'entière transformation de la matière grasse neutre en matière acide. J'ai, en effet, eu deux fois l'occasion de remarquer qu'une portion notable de matière neutre, peut-être altérée, mais à coup sûr non convertie en acide, s'était dissoute à chaud dans l'alcool, sans doute à la faveur de la matière qui l'accompagnait, tandis que l'éther froid avait permis de la séparer. L'emploi de l'éther froid permet de plus de constater aisément dans le même produit la présence d'un sous-stéarate, qu'il dissout encore moins bien que l'alcool bouillant. J'insiste sur ce point, parce qu'on ne se fait guère

L'analyse élémentaire de cette substance, faite dans le laboratoire de l'Ecole polytechnique, sous les yeux et, j'ai plaisir à le dire, sous la direction de M. Dumas, a donné dans une première expérience, pour $0^{g},360$ de matière :

Acide carbonique...	1,009
Eau.....	0,396

Ce qui fournirait en centièmes :

Carbone....	77,55
Hydrogène..	12,17
Oxigène....	10,28
	100,00

Mais comme la matière était difficile à brûler, on a recommencé l'expérience en la dirigeant avec une extrême lenteur. Aussi, bien que les résultats de cette analyse diffèrent peu de ceux de la précédente, comme cependant la combustion fut plus parfaite, on doit les considérer comme étant encore plus exacts.

---

l'idée de la ténacité avec laquelle la matière grasse retient l'alcali ou plutôt de la difficulté que présente l'entière séparation des dernières portions d'alcali quand on décompose par l'acide hydrochlorique ou quelqu'autre acide les dissolutions aqueuses de savon. La matière grasse défend les dernières portions de stéarate de l'action décomposante de l'acide, aussi ai-je toujours employé avec succès la modification que j'ai signalée plus haut et qui consiste à dissoudre la matière grasse dans l'alcool acidulé et à faire bouillir quelques instans. De cette manière, le contact entre l'acide hydrochlorique et le sel savonneux est infiniment plus parfait.

Cette fois on a obtenu, pour $0^g,300$ de matière :

Acide carbonique...	0,846
Eau.....	0,336

Ou pour 100 :

Carbone....	78,029
Hydrogène..	12,387
Oxigène....	9,584
	100,000

Transformés en atomes, ces résultats conduisent à la formule suivante :

$$C^{146} H^{140} O^{7}$$

laquelle donnerait :

C^{146}	=	5586	= 78,02
H^{140}	=	875	= 12,20
O^{7}	=	700	= 9,78
		7161	100,00

Or, cette formule coïncide avec la formule décomposée qui suit :

$$C^{140} H^{134} O^{5} + C^{6} H^{6} O^{2}$$

dans laquelle on aurait un atome d'acide stéarique anhydre combiné avec un atome de glycérine également anhydre (1).

On peut donc admettre que la matière analysée ren-

(1) On adopte ici la formule de l'acide stéarique rectifiée par M. Berzélius, qui y admet un atome d'hydrogène de moins

ferme des quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxigène telles qu'elle peut, sous certaines influences, se transformer tout entière en acide stéarique et en glycérine. Peut-être même constitue-t-elle à l'état naturel une combinaison particulière dans laquelle la glycérine joue par rapport à l'acide le rôle de base, et contient exactement autant d'oxigène qu'en contiennent les oxides dans les stéarates neutres.

De ces considérations que l'expérience appuie, puisqu'elle prouve la conversion de la matière première d'une part en acide stéarique sensiblement pur, représentant en poids les 0,9688 de la matière primitive, d'autre part, en glycérine dans la proportion à l'état d'hydrate de 8 pour 100 environ de matière grasse, découlent, ce me semble, entre autres, les conséquences suivantes :

1° L'acide stéarique, ainsi que l'avait annoncé M. Chevreul, mais sans en avoir pu fournir une preuve complète, est dans l'acte de la saponification l'unique produit acide d'un des principes immédiats des graisses, de même que très probablement l'acide oléique est à son tour l'unique produit acide d'un autre principe; de même encore que, très probablement, les acides butyrique, caprique, caproïque, proviennent d'autant de principes particuliers dont l'un fournirait l'acide butyrique, l'autre l'acide caprique, le troisième enfin l'acide caproïque (1).

---

que M. Chevreul, se fondant du reste sur l'analyse de M. Chevreul lui-même.

(1) Voir à ce sujet l'ouvrage de M. Chevreul et ses excellens articles du *Dictionnaire des Sciences naturelles*, publié chez Levrault.

2° Dans l'acte de la saponification, l'action des alcalis se borne, suivant qu'on admet telle ou telle hypothèse relativement à la composition élémentaire des principes immédiats des corps gras, dans un cas, à produire, aux dépens de la majeure partie de leur carbone, de leur hydrogène et de leur oxigène, un acide gras, tandis que le reste de leur carbone, de leur hydrogène et de leur oxigène se combine en d'autres proportions pour produire la glycérine; dans un autre cas, à éliminer la glycérine toute formée en vertu simplement de leur plus grande affinité pour l'acide qui la saturait.

Pour des raisons semblables, on admettrait que dans l'acte de la distillation la majeure partie des élémens des principes gras s'unit de manière à donner naissance à des acides volatils, tandis que l'autre partie, peut-être après avoir à une certaine époque produit de la glycérine, se dissocie pour former les composés solides, liquides et gazeux qu'on obtient en même temps que l'acide stéarique.

Ou, si l'on préfère la seconde hypothèse, on admettra que dans ce même acte de la distillation, les acides volatils préexistans ne font que se séparer de la glycérine, ainsi que cela a lieu pour plusieurs composés dont l'un des composans est volatil et l'autre fixe.

J'observerai, relativement à ces conséquences qui pour la plupart ne font que reproduire des idées depuis long-temps émises par M. Chevreul, qu'elles sont toutes fondées sur les analyses de l'acide stéarique et de la glycérine, telles que les a données cet habile chimiste. Ces analyses, publiées à une époque où les procédés d'exécution étaient loin d'être aussi faciles qu'ils le sont devenus

depuis, sont cependant d'une si admirable précision, qu'elles ont permis à leur auteur d'établir à l'avance la véritable composition d'un corps qui pour lui n'existait pas.

Je veux parler de la stéarine pure, car nous verrons tout-à-l'heure que la matière à laquelle M. Chevreul a donné le nom de stéarine ne semble pas être un véritable principe immédiat organique.

La matière dont je viens de décrire les principales propriétés existe pour plus de $\frac{1}{5}$ dans le suif de mouton; elle existe aussi, quoiqu'en moindre proportion, dans l'axonge, le suif de veau et très probablement dans la plupart des autres graisses d'origine animale.

La graisse d'homme, que M. Chevreul signale comme étant de nature particulière, puisqu'elle ne produit pas d'acide stéarique quand on la saponifie, contient elle-même une substance nacrée peu ou point soluble dans l'éther froid; mais le temps ne m'a point permis de l'étudier assez bien pour qu'il me soit possible de me prononcer sur sa nature.

Quant au beurre, par une anomalie singulière qu'explique peut-être assez bien son origine toute particulière, je n'ai pu en séparer une matière analogue aux précédentes. Il diffère complètement, sous ce rapport, des graisses animales que j'ai examinées, et se rapproche au contraire des huiles végétales.

Rien d'ailleurs de plus facile que d'obtenir à l'état de pureté la matière nacrée des graisses, puisqu'il suffit, après avoir recueilli sur un linge et fortement exprimé la portion insoluble dans l'éther froid, provenant du

traitement du suif de mouton, de la faire dissoudre dans l'éther bouillant et cristalliser jusqu'à ce que son point de fusion reste constant, ou bien encore jusqu'à ce que les liqueurs éthérées au sein desquelles elle cristallise fournissent elles-mêmes par évaporation un résidu fusible à + 62°.

J'ai dit plus haut, et le fait seul du peu de solubilité dans l'alcool froid de la matière nacrée du suif de mouton suffisait pour le faire prévoir, que le produit auquel M. Chevreul a donné le nom de stéarine ne me paraissait pas être un véritable principe immédiat; voici les expériences qui me semblent le prouver d'une manière satisfaisante.

J'ai pris 31 grammes de suif de mouton fusible à + 48°, je les ai traités en différentes fois par 3 livres d'alcool à 36° bouillant. La majeure partie du suif (25 grammes) est restée indissoute, les 6 autres grammes se sont dissous, et par le refroidissement des liqueurs se sont en grande partie déposés sous forme de flocons blancs neigeux, que j'ai recueillis sur un linge, fortement exprimés à la presse, puis enfin chauffés au bain marie pour en séparer les dernières portions d'alcool interposé. Le produit obtenu était fusible à + 49°, par conséquent d'un degré seulement moins fusible que la matière employée. L'ayant traité par l'éther froid, ce liquide l'a partagé en deux portions, l'une moins considérable, opaque, mate, très soluble dans l'éther froid, l'autre plus considérable, nacrée, peu ou point soluble dans l'éther froid, très soluble dans l'éther bouillant, qui la laissait, en se refroidissant, précipiter en petites lames micacées, facile enfin à reconnaître pour la matière nacrée que nous avons décrite.

La stéarine, telle que l'a connue M. Braconnot dans son mémoire sur les corps gras, si plein de faits et malheureusement trop peu cité, me paraît au contraire correspondre parfaitement à notre matière nacrée des graisses. Et, en effet, M. Braconnot (*Annales de chimie*, t. XCIII, p. 249 et 264) donne pour caractères à la stéarine de se fondre à + 49° Réaumur (61,25 centigr.) et de fournir, quand on la traite par la potasse, un adipocire fusible à + 50° Réaumur (62,5 centigr.). J'observerai cependant que l'ingénieux procédé de M. Braconnot, l'imbibition dans du papier non collé d'un mélange de suif de mouton et d'essence de térébenthine, ne fournit un produit parfaitement pur qu'autant que l'on a le soin de fondre le suif à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'essence. Encore vaut-il mieux, comme j'ai eu l'idée de le faire, le dissoudre en dernier lieu dans l'éther bouillant et le laisser cristalliser. Cette facile modification permet de séparer les dernières portions de matières grasses étrangères, et les dernières portions d'essence interposée, plus complètement que ne le fait une ébullition prolongée, d'ailleurs susceptible d'altérer le produit lui-même et de résinifier une partie de l'essence.

Je crois, d'après cela, devoir conserver à la matière nacrée le nom de stéarine.

Mais si M. Braconnot, en cela plus heureux que M. Chevreul, a le premier séparé du suif de bœuf et de mouton un principe immédiat solide sensiblement pur, il paraît n'avoir point aperçu une autre matière solide qui se rencontre également dans les graisses précitées, et que je vais essayer de faire connaître.

Son étude, je l'avoue, n'est point aussi complète que je l'aurais désiré, et je m'empresserai de la reprendre aussitôt que des fonctions que j'ai à cœur de remplir honorablement m'en laisseront le loisir. Toutefois, je crois dès à présent pouvoir admettre son existence comme principe immédiat distinct de la stéarine dans le suif de mouton, l'axonge et quelques autres graisses animales.

Trois moyens principaux ont été employés pour obtenir cette nouvelle matière.

Le premier consistait d'abord à abandonner à une évaporation spontanée les liqueurs éthérées provenant du traitement du suif de mouton; puis, quand les liqueurs avaient laissé déposer une partie de la matière solide qu'elles contenaient, en retenant de préférence la partie liquide, à comprimer les flocons recueillis sur un linge, à les exprimer fortement, enfin à les exposer à la chaleur prolongée du bain marie.

Le second, à évaporer complètement les liqueurs éthérées, à recueillir le résidu, à le comprimer entre des feuilles de papier qu'on avait le soin de renouveler plusieurs fois, et, dans cet état, à le partager en deux portions :

L'une destinée à être traitée par l'alcool, à l'imitation du procédé donné par M. Chevreul, l'autre pour être fondue, mélangée d'essence de térébenthine et comprimée de nouveau à l'imitation du procédé donné par M. Braconnot.

Dans mes expériences, la matière obtenue par ce dernier procédé a été redissoute dans l'éther froid et séparée partiellement par l'évaporation, afin de rendre plus

complète encore, s'il était possible, la séparation de la partie liquide.

La matière obtenue par l'un ou par l'autre de ces procédés est sensiblement identique.

Elle est beaucoup plus fusible que la stéarine, puisqu'elle entre en fusion à + 47°, tandis que celle-ci, placée comparativement dans une ampoule soufflée à l'extrémité d'un tube en verre, ne se fond qu'à + 62°. Elle se comporte avec l'alcool, soit à chaud, soit à froid, à très peu près de la même manière, mais l'éther froid la dissout en bien plus grande proportion.

Ainsi un mélange de 2 grammes de cette matière et de 5 grammes d'éther forment une dissolution complète à + 18°.

Si le mélange était fait dans les proportions de 10 parties d'éther contre 2 de matière, la dissolution était complète à + 16°, et ne se troublait qu'à + 12°.

La potasse caustique la transforme d'une part en glycérine, et d'autre part en une masse acide presqu'exclusivement formée d'acide fusible à + 66°.

La preuve que j'avais acquise de l'entière transformation de la stéarine en acide stéarique dans les mêmes circonstances, jointe à l'opinion émise par M. Chevreul de la présence dans les savons de graisses animales, d'un acide distinct de l'acide stéarique, conduisant naturellement à penser que l'acide margarique devait être produit par la matière nouvelle, j'ai trois fois répété l'expérience, mais trois fois je me suis convaincu de la présence réelle de l'acide stéarique dans le produit de la décomposition de son savon.

Au reste ce résultat, tout en contredisant une opinion

trop rationelle pour qu'elle ne donne pas lieu à de nouvelles recherches, n'aurait rien, après tout, qui dût surprendre, quand on réfléchit que la cétine, si essentiellement différente de tous les produits immédiats connus des graisses animales, peut aussi, et dans la distillation, et dans la saponification, donner naissance à des acides identiques.

Les acides stéarique et margarique offrent d'ailleurs une telle analogie, leur caractère distinctif, presque exclusif, la fusibilité de l'un à + 70°, de l'autre à + 60°, est tellement susceptible d'être altéré par la présence de la plus minime quantité de matière étrangère, qu'il est très difficile de ne les pas confondre, et même que, sans la confiance si légitimement inspirée par le nom de M. Chevreul, on serait parfois tenté de ne les considérer que comme des espèces de variétés d'un même corps.

Que si l'idée se présentait à l'esprit que le produit des graisses fusible à + 48°, soluble dans environ deux fois son poids d'éther froid pourrait bien être un simple mélange, je répondrais d'abord que son point de fusion reste constant, et qu'il faudrait par conséquent, pour admettre l'idée d'un mélange, admettre aussi entre les corps qui le composent une force de combinaison assez peu vraisemblable; ensuite que l'oléine augmente si peu la solubilité dans l'éther de la matière nacrée, qu'il est possible de retrouver cette dernière dans des mélanges artificiels qui n'en contiennent qu'un dixième, et même qu'un centième.

Que l'on prenne 0g,2 de matière nacrée, qu'on la dissolve à chaud dans 20 gramm. d'huile d'amandes douces,

et lorsque la dissolution qui restera fluide, sera complètement refroidie, qu'on y verse 35 grammes environ d'éther, et l'on verra tout aussitôt le mélange se troubler, laisser déposer des flocons blancs jouissant de toutes les propriétés de la matière nacrée.

Dans les mêmes circonstances, un mélange d'huile d'amandes douces et d'éther ne se trouble en aucune manière.

L'existence d'une seconde matière solide, comme principe immédiat de l'axonge, du suif de mouton et de leurs analogues, me semble donc devoir être admise, tout en avouant encore que de nouvelles expériences sont nécessaires pour en faire connaître la véritable composition élémentaire pour rendre parfaitement compte des changemens qu'elle éprouve au contact des alcalis.

La matière solide de plusieurs huiles d'origine végétale, et plus spécialement celle de l'huile d'olive, partage avec la matière que je viens de décrire en second lieu la propriété de se dissoudre presqu'en toutes proportions dans l'éther froid, ce qui explique parfaitement la différence signalée au commencement de ce mémoire entre les corps gras d'origine animale et les corps gras d'origine végétale traités comparativement par l'éther.

Mais l'identité n'est pas complète; car si l'un se fond à + 48°, l'autre se fond à + 28°; si l'un fournit parmi les produits de la saponification un acide fusible à + 66°, que l'on peut considérer comme étant identique avec l'acide stéarique, l'autre, au contraire, fournit un acide fusible à + 59° dont des dissolutions dans l'alcool bouillant et des cristallisations réitérées ne peuvent élever sensiblement le point de fusion.

Ce serait donc à tort que l'on prétendrait considérer les huiles d'origine végétale comme ne différant des graisses animales que par la présence de la matière nacrée des graisses (stéarine). Il pourrait même se faire que de nouvelles expériences fissent retrouver cette dernière dans un certain nombre d'huiles végétales; car, par une anomalie contraire à celle que nous a présentée le beurre, et comme pour mettre encore en défaut les conséquences tirées d'analogies apparentes, l'huile concrète de muscade paraît devoir son incomplète solubilité dans l'éther à une matière analogue à celle qu'on rencontre dans le suif de mouton. Schrader, dans les expériences que cite M. Berzélius, avait déjà signalé cette incomplète solubilité que j'ai de nouveau eu l'occasion de constater.

Si nous essayons maintenant de résumer les faits exposés dans le courant de ce mémoire, nous verrons :

1° Qu'ils conduisent tous à modifier d'une manière notable les idées qu'on s'était formées jusqu'à ce jour de la composition chimique des corps gras; de manière à faire maintenant admettre entre la plupart de ceux de ces corps qui sont d'origine animale et la plupart de ceux qui sont d'origine végétale d'essentielles différences.

2° Que, si les corps gras d'origine végétale ne paraissent renfermer, comme on l'a depuis long-temps admis, qu'un principe liquide et un principe solide mélangés en différentes proportions, les corps gras d'origine animale, outre un principe liquide, renferment au moins deux principes solides, dont l'un plus fusible

que l'autre, infiniment plus soluble dans l'éther, paraît correspondre au principe solide des huiles végétales.

Ce sont ces deux principes qui, par leur mélange, paraissent constituer la stéarine obtenue au moyen de l'alcool. Le premier seul, le moins fusible, devra conserver à l'avenir le nom de *stéarine*. L'autre devra recevoir un nom particulier qui pourrait être celui de *margarine*, en distinguant la margarine des graisses de la margarine des huiles qui, pour lui être fort analogue, ne lui est cependant pas complètement identique.

3° Que le beurre, parmi les corps gras d'origine animale, et l'huile concrète de muscade, parmi les corps gras d'origine végétale, forment déjà exception à la règle commune : le premier, en se rapprochant des huiles végétales, la seconde, au contraire, en se rapprochant des graisses animales.

4° Que l'expérience prouve la complète transformation par les alcalis de la stéarine pure en acide stéarique et en glycérine, en même temps que son analyse élémentaire fait voir, à l'entière simplification de la théorie de la saponification, qu'elle peut être représentée dans sa composition par de l'acide stéarique anhydre plus de la glycérine également anhydre.

Je terminerai en appelant d'une manière toute particulière l'attention de l'Académie sur la stéarine, dont je mets un échantillon sous ses yeux. Il me semble vraiment impossible que l'industrie française ne parvienne pas à trouver un moyen économique de la fabriquer à bas prix, et de résoudre ainsi un très important problème. Aujourd'hui qu'il reste démontré que la partie solide des graisses est un mélange en proportions variables de

deux principes diversement solides, diversement fusibles, on conçoit beaucoup mieux qu'on ne l'avait pu faire jusqu'alors la possibilité d'extraire directement des graisses, sans les altérer, une matière de nature à remplacer la cire. J'ose donc espérer que l'Académie verra, dans ce qu'il peut offrir d'intéressant pour les arts, un motif de plus d'excuser les imperfections du travail que j'ai l'honneur de lui soumettre, et que j'espère faire suivre d'un travail plus complet.

Mémoire sur la Préparation de l'Osmium et de l'Iridium, et sur l'Action du Sulfate acide de potasse sur les Métaux de platine en présence des chlorures alcalins;

PAR J. PERSOZ (1).

Depuis les recherches publiées par MM. Tennant, Vauquelin et Fourcroy, qui les premiers travaillèrent sur l'osmium et l'iridium, il a été apporté quelques modifications dans le moyen de les obtenir à l'état de pureté par MM. Wollaston et Berzélius. Comme leurs travaux sont consignés dans les ouvrages de chimie, je me trouve dispensé de les rappeler ici. J'observerai seu-

---

(1) Ce Mémoire avait été présenté à l'Académie des Sciences le 11 février 1833, et avait été renvoyé à l'examen de MM. Chevreul et Berthier. *Signé:* DULONG.

lement que la méthode de ces divers chimistes a pour base l'action du nitrate de potasse sur le résidu du minerai de platine insoluble dans l'eau régale (osmiure d'iridium, silice, platine échappés à l'action de l'eau régale), et que ce procédé offre beaucoup d'inconvéniens dans son exécution ; car, outre la longueur du temps que ce traitement exige, la difficulté que l'on éprouve à attaquer complètement le minerai met souvent dans le cas de recommencer l'opération.

Ayant eu l'occasion de traiter une certaine quantité de résidu de platine, je dus rechercher un moyen plus prompt et plus facile pour l'extraction de ces deux métaux, et je le trouvai dans la méthode que je prends la liberté de soumettre à l'Académie.

Cette méthode repose, 1° dans l'action qu'exercent sur le minerai de platine, des mélanges de carbonate de potasse ou de soude avec le soufre, et qui produisent des sulfures de fer, d'osmium d'iridium, et du silicate de ces bases, qui se rassemble sous forme de scories à la surface de la masse en fusion ; 2° sur l'action que l'oxigène exerce, à une température élevée, sur le sulfure d'osmium, et de laquelle il résulte un composé bleu, volatil, signalé par M. Berzélius.

Le procédé de sulfuration pour attaquer des métaux avait déjà été employé avec tant de succès par MM. Berthier et Wohler, que j'avais tout lieu d'espérer pouvoir l'appliquer à l'extraction de l'osmium et de l'iridium, dont l'alliage est un des corps les plus réfractaires, s'il m'est permis de m'exprimer ainsi.

On fait donc un mélange intime de :

Minerai épuisé par l'eau régale..	1 partie.
Carbonate de soude.....	2 parties.
Fleur de soufre.....	3 parties.

Ces matières sont projetées peu à peu dans un creuset de terre préalablement chauffé au rouge, et quand tout le mélange est introduit, on ferme avec le couvercle du creuset. Le fourneau étant bien rempli de charbon, on porte la chaleur jusqu'au rouge blanc, et le creuset doit être maintenu à cette température pendant quelques minutes ; après quoi on le retire du feu pour le laisser refroidir. Dans le fond du creuset, se trouve un culot formé de petits cristaux ayant l'aspect de la pyrite. Ce sont les sulfures de tous les métaux que contient le minerai, et dont quelques-uns sont unis au sulfure de sodium.

Ce culot est recouvert d'une couche de pur sulfure de sodium, au milieu de laquelle se trouve disséminée une petite quantité de cristaux (sulfure d'osmium). Enfin, à la surface de la masse fondue est la croûte de silicate légèrement coloré en brun.

Après avoir, autant que possible, enlevé la scorie, on prend le mélange fondu contenant les sulfures, que l'on met en contact avec l'eau. Celle-ci dissout :

1° Le sulfure alcalin en excès ;

2° Le sulfure double de platine (s'il s'en trouvait) ;

3° Le sulfure de sodium, uni au sulfure d'osmium et d'iridium, qui, jouant généralement le rôle de sulfobase, fait qu'ils sont décomposés par l'eau. Il reste donc en suspension dans le liquide, les sulfures de fer, d'os-

mium et d'iridium. On le décante dans un autre vase, où se déposent les sulfures. En répétant ces lavages, on finit par enlever tout ce qui est sulfure métallique, et par débarrasser ces derniers des parcelles de creusets et des scories provenant de la calcination.

Les sulfures de fer, d'iridium et d'osmium, isolés par les lavages, sont introduits dans un matras, et traités à chaud par de l'acide hydrochlorique étendu d'eau, qui enlève le fer avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Dès que l'acide n'a pas d'action, on verse le tout sur un filtre qui retient les sulfures d'osmium et d'iridium. Il faut les laver jusqu'à ce que les réactifs ne décèlent plus la présence du fer dans les eaux de lavages.

C'est alors que l'on peut les dessécher, et quand ils le sont, ils ont l'aspect de la plombagine. Pour séparer l'osmium de l'iridium, on fait un mélange de :

1 partie de ces sulfures,
Et 3 parties de sulfate de mercure pur.

Le tout est introduit dans une cornue de grès, à laquelle est adaptée une allonge et un récipient surmonté d'un tube pour le dégagement du gaz. Cet appareil étant placé dans un fourneau ordinaire, muni de son laboratoire, on chauffe peu à peu la cornue jusqu'au rouge intense.

Dès que la température approche du rouge, un grand dégagement d'acide sulfureux s'effectue, et en même temps que la chaleur augmente, on voit apparaître des vapeurs qui se condensent sur les parois de l'allonge, sous forme d'un liquide dense, analogue pour la couleur à la dissolution d'indigo.

Lorsque le dégagement de gaz a cessé, on laisse refroidir l'appareil, et l'on trouve dans la cornue l'iridium oxidé. Pour l'avoir à l'état métallique, il ne s'agit plus que de l'introduire dans un tube de porcelaine, et de le chauffer au milieu d'un courant de gaz hydrogène; le refroidissement ayant lieu sous l'influence de ce gaz, on l'obtient en éponge, dont l'aspect se rapproche de celui de l'éponge du platine. Elle jouit aussi à un puissant degré de la propriété d'enflammer le gaz hydrogène, et souvent quand on lui fait subir l'épreuve de la lampe à esprit de vin, comme l'indique le célèbre chimiste suédois, on n'y reconnaît pas trace d'osmium, malgré la sensibilité de ce réactif.

Cependant il arrive quelquefois qu'il n'est pas tout-à-fait exempt d'osmium, mais on parvient à le séparer.

En faisant fondre avec de la potasse dans un creuset d'argent l'iridium oxidé qui se trouve dans la cornue, et qui est souillé par une petite quantité d'osmium oxidé, il se forme alors de l'osmiate de potasse soluble dans l'eau, entraînant un peu d'iridium en dissolution. On filtre le tout, et on lave avec soin l'oxide d'iridium qui reste sur le papier, puis on le dissout dans l'acide hydrochlorique. Dans cette dissolution, on verse du sel ammoniac qui détermine un précipité noir (1) de chlorure double, et qu'il suffit de recueillir, laver, dessécher et calciner, pour en obtenir l'iridium pur.

Dans l'allonge et le col de la cornue, se trouve beau-

---

(1) Si la liqueur est convenablement concentrée.

coup d'osmium. Cette dernière partie de l'appareil ne renferme pas le composé bleu précité, formé d'oxigène, de soufre et d'osmium, mais un autre qui résulte de l'union de l'oxide d'osmium avec le mercure, et qui, à lui seul, obstrue presque entièrement le col de la cornue.

Pour en séparer l'osmium, il suffit de l'introduire dans un tube en verre légèrement incliné, à travers lequel on fait arriver un courant de gaz hydrogène; en chauffant un peu le tube, le mercure se volatilise, et l'osmium pur reste pour résidu.

L'osmium du composé bleu s'extrait par le zinc, ou mieux encore en le traitant par l'eau seule, qui le transforme en une autre combinaison d'une couleur brune insoluble dans ce liquide. Lavé et desséché, il peut être réduit par l'hydrogène de la même manière que ci-dessus. Dans ce dernier cas, il y a production d'eau et d'hydrogène sulfuré.

J'ai essayé d'appliquer ce procédé à l'extraction du platine; à cet effet, j'ai calciné un mélange de mine de platine et de persulfure alcalin; le produit obtenu, traité par l'eau, m'a donné tous les sulfures qu'on pouvait facilement distinguer les uns des autres au simple aspect.

Celui de platine, par exemple, se présente sous forme de longues aiguilles d'un beau rouge orangé. Un moyen mécanique permet de le séparer presque en entier des autres, à cause de sa différente densité.

En entretenant l'Académie de l'action qu'exercent les sulfures alcalins sur les métaux qui composent le minerai de platine, je me permettrai d'appeler son attention sur l'effet que produit, sur les mêmes métaux, le bi-

sulfate de potasse fondu avec un chlorure alcalin (chlorure de potassium pur). Exemple : toutes les fois qu'on chauffe un mélange de bisulfate et de chlorure de potassium en contact avec les autres métaux qui l'accompagnent dans le minerai, il y a action très vive, dégagement d'acide sulfureux, et formation de chlorosel. L'action peut également avoir lieu en ne chauffant le métal qu'avec un de ces sels, et en projetant l'autre peu à peu dans le mélange qui est en fusion. A chaque addition, une vive effervescence a lieu, et la masse se colore à mesure que le métal se dissout.

Lorsqu'on vient à remplacer les chlorures alcalins par d'autres chlorures anhydres, en présence du bisulfate de potasse, il se passe des phénomènes curieux, dont j'aurai l'honneur de parler plus tard avec détail dans un autre mémoire.

Il résulte donc des faits que j'ai eu l'avantage de présenter à l'Académie :

1° Pour l'extraction de l'osmium et de l'iridium, un procédé tellement simple, qu'en trois ou quatre jours on pourrait traiter quelques kilogrammes de résidu; et comme il est applicable en grand, nous avons lieu d'espérer que les fabricans de platine feront quelques efforts pour transformer en lingots l'éponge d'iridium, et qu'ils utiliseront ce métal à la confection de vases propres aux expériences des laboratoires.

La grande difficulté à surmonter, est de parvenir à l'oxidation de l'iridium lorsqu'on vient à le chauffer pour l'agglomérer; mais on pourrait, je crois, la vaincre en plaçant le métal dans une atmosphère d'hydrogène carboné ou d'acide carbonique.

2° La découverte d'un mélange offrant, pour ainsi dire, une source de chlore, dont l'action est d'autant plus énergique, qu'elle a lieu à une température très élevée; ce qui fait croire qu'un jour on l'emploiera avec succès à l'analyse de divers minerais, particulièrement à celui de platine, dont la composition est si compliquée.

Sur la Substance connue sous le nom de Cire fossile de Moldavie.

(Extrait d'une lettre de M. Magnus à M. de Humboldt.)

Conformément au désir que vous m'en avez témoigné, je viens de soumettre à l'analyse l'échantillon que vous m'avez communiqué de cette cire fossile qui se trouve en Moldavie, en masses assez considérables, et que M. le docteur Meyer de Bucharest a présentée à l'assemblée de Breslau. C'est évidemment un mélange de plusieurs matières différentes. On ne s'en aperçoit pas, il est vrai, au premier aspect; car, bien qu'elle présente dans sa masse tantôt la structure fibreuse de l'amiante, tantôt une cassure conchoïde, elle paraît cependant homogène. Mais, si l'on examine de plus près et isolément une des petites feuilles qui la composent, on y remarque des petits points plus foncés. En faisant bouillir la cire fossile avec de l'éther ou de l'alcool, même absolu, il ne s'en dissout qu'une très petite quantité, tandis que la plus grande partie qui reste est comme rongée; de sorte qu'il est facile de voir que la masse se compose de

deux substances, dont l'une est soluble et l'autre insoluble dans l'alcool. Elles y sont cependant si intimement mélangées, qu'il serait impossible de les isoler par des procédés mécaniques. L'huile de térébenthine à l'aide d'une température assez élevée dissout complètement la cire fossile.

On la fond à 82° c. sans lui faire éprouver d'altération. Son point de fusion est donc plus élevé que celui de la cire d'abeille qui se trouve à 62° c.; elle ne perd dans cette opération ni sa couleur brune verdâtre ni son odeur empyreumatique particulière.

Dans le but d'expliquer la formation de cette cire, il m'a paru intéressant de savoir si elle renfermait de l'azote. Je l'ai brûlée avec l'oxide de cuivre en suivant la méthode de M. Liebig.

0,200 gr. de matière ont fourni
0,2755 d'eau,
et 0,6205 d'acide carbonique.

Ce qui représente en centièmes :

15,15 p. d'hydrogène,
et 85,75 p. de carbone.

L'excès que présente la somme de ces deux derniers nombres provient de ce que, malgré toutes les précautions qu'on a pu apporter à ces analyses, on n'a pu éviter qu'une petite quantité de cire ne se volatilisât sans se décomposer.

Elle ne contient donc ni oxigène, ni hydrogène, et sa composition se rapproche beaucoup de celle du gaz oléfiant.

Berlin, décembre 1833.

Note sur la Mannite extraite du Céleri-rave;

Par M. Payen.

Dans un travail entrepris il y a quelques années, et que je m'occupe de continuer maintenant, je me suis proposé de rechercher dans les végétaux les principes immédiats dont l'abondance, la facile extraction ou le prix commercial pourraient donner lieu à des exploitations agricoles et industrielles.

Déjà j'ai fait voir que dans les tubercules des topinambours et des dahlias, le principe immédiat le plus abondant est l'inuline; substance transformable en sucre par divers acides, mais sur laquelle la diastase est sans action.

Que le sucre des melons est cristallisable et identique avec celui des betteraves et de la canne à sucre.

Enfin, M. Henry et moi, nous avons constaté que la *batate* douce contient à la fois le même sucre cristallisable, et de la fécule d'une saveur aussi agréable que les fécules exotiques le plus estimées.

M. Tollard ayant bien voulu me remettre dernièrement une racine de céléri-rave pour l'examiner sous ce point de vue, je reconnus bientôt qu'elle ne contenait pas d'amidon ni d'inuline, mais que la mannite y existait en grande proportion accompagnée d'une substance azotée coagulable, de quelques sels et de traces d'huile essentielle. (MM. Vogel et Hubner ont indiqué la présence de la mannite dans le *céleri* ordinaire.)

Ce fut non-seulement la proportion de mannite qui me parut remarquable dans la racine du céléri-rave;

mais encore la facilité de son extraction. Voici le procédé auquel je me suis arrêté, et qui pourrait être suivi en grand.

A l'aide d'une râpe la racine est réduite en pulpe, on soumet celle-ci à l'action graduée d'une forte presse.

Le suc exprimé est très visqueux. On le porte à l'ébullition, une écume abondante se sépare et la viscosité disparaît.

La substance ainsi coagulée par la chaleur, recueillie sur un filtre, lavée et séchée, donne à la calcination les produits des matières azotées, elle formait les 0,04 du suc employé.

Le liquide séparé de l'écume, passé sur un filtre de charbon d'os en grains, est alors rapidement rapproché en consistance sirupeuse, puis abandonné dans un endroit frais; il se prend par le refroidisssment en une masse de cristaux radiés partant d'une foule de centres espacés assez régulièrement.

Cette masse, soumise à une pression accrue lentement, donne directement la mannite en cristaux blancs, aiguillés, brillans, qu'une seule épuration faite en l'humectant et pressant de nouveau rendrait assez pure pour tous les usages économiques.

Dissoute dans l'alcool à chaud, elle s'en sépare en refroidissant, et donne des cristaux allongés réunis par groupes formant des aigrettes.

La mannite formait environ les 0,07 du suc exprimé, cette proportion peut varier suivant le sol, les soins de culture, la saison, etc. Je m'occupe de noter ces circonstances afin de savoir sur quelle quantité de mannite on

pourrait compter relativement à des superficies connues de terres cultivées convenablement.

Quoi qu'il en soit, il me paraît désormais certain que la mannite est le principe immédiat le plus abondant dans la racine du céleri-rave, et qu'il en serait beaucoup plus économiquement obtenu et plus pur que du traitement de la manne.

La saveur douce et agréable de cette espèce de sucre, les qualités *pectorales* observées par plusieurs habiles praticiens, semblent devoir lui assurer une consommation importante si l'on parvient à l'obtenir aussi économiquement que ces premiers essais le font présager.

Purification du Carbonate de soude.

On purifie ordinairement ce sel par des cristallisations successives; mais il retient interposée une si grande quantité d'eau-mère, que de nombreuses opérations sont nécessaires pour le dépouiller entièrement de matières étrangères, et ne donnent finalement qu'un très faible produit. Le procédé suivant m'ayant paru beaucoup plus avantageux, je crois utile de le faire connaître.

Ce procédé est analogue à celui que l'on suit en France pour la purification du salpêtre : voici en quoi il consiste.

On prend des cristaux de carbonate de soude, tels qu'on les trouve dans le commerce; on les lave et on en fait une dissolution à chaud. Pendant qu'elle est livrée au refroidissement, on l'agite sans cesse avec une

spatule pour en troubler la cristallisation et n'obtenir que des cristaux arénacés. On peut accélérer le refroidissement en tenant plongé dans l'eau froide le vase qui contient la dissolution saline. Il arrive quelquefois que, quoique très refroidie, la dissolution ne cristallise pas, et que tout-à-coup elle se détermine. C'est dans ce moment surtout qu'il importe d'agiter très-rapidement pour empêcher l'agglomération des cristaux. On peut prévenir ce long retard de cristallisation en projetant dans la dissolution une pincée de cristaux au moment où elle commence à être sursaturée.

Les cristaux obtenus, on en remplit un entonnoir dans le bec duquel on aura mis un peu d'étoupe ou de coton pour les retenir. On les laisse d'abord s'égoutter, puis on les arrose avec de petites quantités d'eau distillée, attendant pour chaque nouvel arrosage que le précédent se soit écoulé. On essaie de temps en temps l'eau de lavage avec le nitrate d'argent, après l'avoir saturée d'acide nitrique; la purification de la masse saline est assurée au moment où la transparence du liquide n'est plus troublée. On obtiendra ainsi, par cette première opération, à l'état de pureté parfaite, plus de la moitié du carbonate de soude employé. L'eau-mère et les eaux de lavage pourront être évaporées et traitées comme il vient d'être dit. Le même procédé de purification serait avantageux pour un grand nombre d'autres sels. Son efficacité est fondée sur l'extrême facilité avec laquelle se laissent pénétrer par l'eau et bien laver les cristaux sableux, tels que ceux obtenus par une cristallisation troublée.

G. L.

Lettre de M. Lassaigne *à M.* Pelletier *sur la Précipitation de la Morphine dans une dissolution d'opium par un courant galvanique.*

Monsieur et cher collègue,

L'expérience qui vous a été rapportée par M. Robiquet, et que j'ai faite il y a environ 12 ans, pour démontrer l'existence de la morphine dans l'infusion d'opium et sa précipitation par un courant électrique, n'a point été imprimée; elle a été une conséquence de l'expérience que nous avions faite en 1819, M. Fencolle et moi, sur la *Décomposition des sulfates de delphine et de morphine soumis à l'action de la pile galvanique* (Voy. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 368).

J'ai communiqué ce fait à différens chimistes, et entre autres à M. Robiquet, sans publier aucune note à ce sujet, mais la décomposition à base d'alcalis végétaux par un courant électrique m'était bien connue, car je l'ai consignée et rapportée avec quelques détails dans le tome II de mon *Abrégé élémentaire de chimie*, p. 866, ouvrage qui a été publié en 1829.

Recevez, etc.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES OU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	762,30	— 2,2	91	761,18	+ 1,6	79	760.20	+ 2,7	71	760 07	— 1,0	92	+ 2,7	— 2,3	Beau.	E.
2	758,70	— 2,3	98	758,64	+ 2,4	82	758.20	+ 3,3	77	759.38	+ 2,5	99	+ 3,8	— 4,0	Nuageux.	S. E.
3	760,56	+ 0 2	100	759,26	+ 3,0	95	757,97	+ 4,2	94	757,28	+ 1,5	98	+ 4,2	+ 0,0	Couvert, brouillard.	S. E.
4	756 90	— 0,5	100	756,26	+ 3 8	88	755,80	+ 7,2	78	756,40	+ 4,3	99	+ 7.3	— 1,5	Beau.	S E.
5	757,76	+ 3,5	98	757,50	+ 8 2	81	756 97	+ 7.5	86	757,28	+ 5,7	99	+ 8,2	+ 3,0	Nuageux.	S. S. E.
6	759,46	+ 6 3	100	759,65	+ 9,8	80	759 80	+ 8,3	82	761.06	+ 5,5	100	+ 9,8	+ 5,5	Très-nuageux.	O.
7	761,82	+ 3,0	99	761,88	+ 6,5	89	761,40	+ 6.0	82	761,94	+ 2,4	99	+ 6,5	+ 1,0	Pluie	O.
8	761.64	+ 0,4	99	761.30	+ 5.0	85	760,90	+ 5,3	87	761,70	+ 3 0	99	+ 5,3	— 0,8	Nuageux, brouillard	O.
9	764,95	+ 3,0	79	765 56	+ 5,0	79	765,78	+ 3.4	74	767,75	+ 1,7	72	+ 5,0	+ 1,5	Nuageux, brouillard.	N.
10	768,40	— 0,8	85	767.85	+ 0,5	69	767 25	+ 1,3	63	767,30	— 2,6	90	+ 1,3	— 2,6	Nuageux, brouillard.	N.
11	765,40	— 0,5	90	764,60	+ 4,7	71	763,40	+ 2,2	88	761,70	+ 2,0	99	+ 4,7	— 4,9	Nuageux, brouillard.	S. S. O.
12	755 24	+ 2,5	84	754.20	+ 7,0	66	752,72	+ 6,0	92	754 93	+ 1,5	99	+ 7,0	+ 1.5	Nuageux.	S.
13	759.68	+ 2.6	94	760 30	+ 5,2	84	760,33	+ 6,9	76	763,08	+ 3,2	99	+ 6,9	+ 0,5	Nuages clairs	S. O.
14	765.60	+ 1.5	100	765,90	+ 2 0	96	765,54	+ 2,0	95	765.88	+ 0.5	100	+ 2,0	+ 0,5	Brouillard épais.	N. O.
15	764,72	— 0.2	100	761,24	+ 2,6	85	765,40	+ 3,7	86	763,87	+ 2.0	99	+ 3,7	— 1.0	Nuageux, brouillard.	N. O.
16	765,25	+ 0.5	89	764.50	+ 3,8	67	764,43	+ 3,1	70	764,73	+ 0,0	95	+ 3.8	— 0,6	Nuageux.	N. E.
17	765 18	— 1,0	96	764 93	+ 2,7	80	764,27	+ 4,2	73	765.30	— 0,5	99	+ 4,2	— 2,2	Beau, brouillard.	N. O.
18	764.95	— 0,5	100	764,28	+ 2.7	94	763,46	+ 4,5	79	763,50	+ 0.8	99	+ 4,5	— 2,5	Nuageux, brouillard.	S. E.
19	762,53	+ 1,0	97	762,02	+ 6.2	80	761,14	+ 8.5	65	752,63	+ 5,7	96	+ 8,5	— 1,5	Beau.	S.
20	764.14	+ 4.8	92	764.10	+ 10 3	75	763,76	+ 10,5	77	763,15	+ 6,0	98	+ 10,5	+ 0.8	Nuageux.	O.
21	760,40	+ 8,2	97	760 86	+ 10,5	94	762,23	+ 9,5	65	766,00	+ 9,5	86	+ 10,5	+ 7,5	Pluie.	O.
22	768.87	+ 2.8	91	769,12	+ 7,3	70	768 52	+ 8,3	51	769,40	+ 5,9	84	+ 8,3	+ 0,3	Nuageux.	N. O.
23	769.22	+ 3,0	93	768,50	+ 6.9	68	766,60	+ 8,0	55	766,55	+ 3,7	81	+ 8,0	+ 0,2	Légers nuages.	S
24	7 5.03	+ 2,5	86	764 56	+ 8,3	64	763,18	+ 9,6	51	763.92	+ 7,0	79	+ 9,6	— 0 3	Legers nuages.	S.
25	769 64	+ 6,7	90	770,25	+ 9,1	62	770 00	+ 9,6	56	771,24	+ 4.7	85	+ 9,6	+ 4,7	Nuages clairs.	N. O.
26	770,54	+ 3.8	92	769.24	+ 8,5	63	767,26	+ 9,8	63	766,93	+ 5,4	95	+ 10,0	— 0 5	Beau	S. E.
27	767.50	+ 7,9	91	767 46	+ 13,2	78	766,83	+ 14.7	69	766,85	+ 9,2	90	+ 14,7	+ 3,7	Nuageux.	S. O.
28	766,54	+ 10,8	98	766,97	+ 13,0	76	767,80	+ 12,3	96	770,00	+ 11,5	100	+ 13,0	+ 10,3	Gouttes d'eau.	S. O.
1	761.23	+ 1,1	95	760,91	+ 4,6	83	760,43	+ 4,9	79	761,02	+ 2.3	95	+ 5,4	— 0.0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	763.28	+ 1,1	94	762.91	+ 4,7	80	762.25	+ 5,2	80	762.88	+ 2,1	98	+ 5,6	— 0,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,780
3	767,22	+ 5,7	92	767,08	+ 9,6	72	766,55	+ 10,2	63	767,61	+ 7,1	87	+ 10,4	+ 3,2	Moyennes du 21 au 28	Terrasse 1,490
	763,67	+ 2,4	94	763.39	+ 6,1	79	762,83	+ 6,5	75	763,56	+ 3,6	94	+ 6 9	+ 0,6	Moyennes du mois, + 3,8.	

Mémoire sur la Décomposition des Minerais d'origine ignée et leur conversion en Kaolin;

PAR M. J. FOURNET,
Docteur ès-sciences.

I. *Exposition et réfutation des principales théories sur la formation du kaolin.*

La singulière formation du kaolin, son utilité dans les arts, ont déjà provoqué une foule de recherches. Dès l'origine, on a été conduit, en France comme en Allemagne, à supposer qu'il provenait de l'altération du feldspath, et il est impossible en effet d'en douter, quand on observe sur place sa liaison intime avec les roches feldspathiques; quand on retrouve dans ses bancs le mica et le quarz qui ont résisté aux agens auxquels il a lui-même succombé; quand on découvre des masses de kaolin parfait possédant encore la texture et le clivage originaire; quand enfin des morceaux de quarz ont conservé des empreintes profondes, d'une netteté parfaite, de cristaux de cette espèce, remplacés en partie par la matière terreuse dont je vais m'occuper. Ces derniers échantillons se trouvent dans l'intéressante suite de ces minerais, que M. Brongniart a recueillis d'une foule de localités, et qu'il m'a permis d'examiner avec un désintéressement dont j'apprécie d'autant plus le prix, qu'il prépare lui-même un travail sur ce sujet.

Si l'origine du kaolin était ainsi parfaitement reconnue, il n'en fut pas de même de la cause désorganisatrice

dont l'action puissante avait pu convertir une matière aussi dure, et offrant à un aussi haut degré tous les élémens de stabilité que le feldspath, substance riche en silice, en un corps incohérent et présentant une certaine ressemblance avec l'argile.

D'un autre côté, on n'avait pas observé avec assez d'attention, qu'en général toutes les autres roches siliceuses dont l'origine ignée est partout admise, subissaient une modification analogue, sauf quelques variations dans les produits que doivent nécessiter la composition de la matière première.

La solution d'un pareil problême, qui touchait, comme on le voit, à d'intéressantes considérations sur les mutations auxquelles le règne inorganique est sujet aussi bien que le règne organique, m'a paru mériter une étude nouvelle; et si elle conserve encore quelque chose du vague qui est inhérent d'ailleurs à tout ce qui concerne les actions moléculaires, je crois néanmoins qu'il est utile pour les progrès de la minéralogie d'indiquer enfin une explication qui soit en harmonie avec l'état actuel de nos connaissances chimiques, et de lier l'ensemble des faits par une théorie commune.

Depuis les anciens travaux de Réaumur, Lauraguais, d'Arcet et Macquer, sur les porcelaines et la découverte du kaolin que Guettard fit le premier en France, les principaux travaux sur cet objet sont dus à MM. Alluau et Vauquelin, qui ont considéré le phénomène comme résultant d'abord d'une désagrégation du feldspath, puis de la mise en liberté de l'alcali qu'il renferme, et que les eaux enlèvent peu à peu.

Selb fit ensuite des objections contre cette hypothèse,

en s'attachant à exposer que cette masse de potasse dissoute aurait dû produire des lacs dont les eaux seraient chargées de cette base, tout comme les mers actuelles contiennent la soude; sa réfutation tombe d'elle-même quand on considère le nombre de siècles pendant lequel cette action s'est opérée, en sorte que les quantités s'effacent; et d'ailleurs, cet alcali, doué d'affinités si énergiques et entraîné pour ainsi dire molécule à molécule, ne peut pas tarder à rentrer dans de nouvelles combinaisons.

Gehlen dans un travail postérieur fait en 1811, s'attacha à décrire avec précision les gisemens de kaolin des environs de Passau. Ils offrent de grandes analogies locales avec ce que nous connaissons des environs de Limoges; aussi je me bornerai à cette simple indication de la première partie de son travail; mais je crois que les idées de ce célèbre chimiste sur la cause de la destruction du feldspath méritent d'être exposées ici dans leur entier.

Comparant d'abord les analyses du feldspath et du kaolin, il fait voir que les explications données par MM. Vauquelin et Alluau sont incomplètes, parce que dans le cas d'un simple départ de la potasse, les autres substances auraient dû conserver leurs proportions relatives.

« On pourrait bien admettre, dit-il, que l'alcali a « entraîné une portion de la silice par voie de dissolu- « tion; cependant nos connaissances chimiques nous « font voir que cette cause est insuffisante. Il reste donc « à admettre que l'anéantissement des caractères du « feldspath consiste en une modification intime qui au-

« rait décomposé l'alcali et opéré la *transmutation* de « l'une des terres en l'autre ; cependant l'expérience ne « nous montrant encore rien de pareil, nous devons « nous arrêter sur ce chemin, et attendre de nouvelles « lumières.

Puis, abordant les causes physiques du phénomène, il dit : « Sans vouloir ici combattre l'opinion que ces dé- « compositions exigent des temps très longs, il me pa- « rait cependant que cette idée est trop restreinte. La « décomposition du feldspath le plus dur doit-elle coû- « ter plus d'efforts à la nature que celle d'une matière « organique, et ne peut-elle pas mettre en action des « procédés marchant d'eux-mêmes plus ou moins éner- « giquement, dans des espaces plus ou moins étendus, et « capables de produire ces résultats en très peu de temps, « d'une manière analogue à ce que nous voyons dans « les expériences de Davy, qui a transporté les alcalis « d'une combinaison au pôle négatif de la pile voltaï- « que, ou bien dans celles de Simon, qui a obtenu des « réactions alcalines sur les parties de certains minerais « soumis à de fortes décharges électriques ?

« Il serait intéressant de déterminer la décomposition « d'un minerai par une action galvanique continue, à « l'aide de piles très énergiques, pour en comparer le « résultat avec celui obtenu par d'autres causes ; il se- « rait à désirer que les minerais qui y sont sujets fus- « sent examinés en eux-mêmes aussi bien que dans « leurs produits. Je suis dans la croyance que cette dé- « composition du feldspath est moins inhérente à ses « élémens qu'à ses relations qui sont sujettes à produire « des actions polaires, en sorte que le germe de l'alté-

« ration a déjà été déposé avec la substance pendant sa « production, et qu'il se développe lorsque des causes « externes, telles que l'eau, viennent à agir. Aussi « M. le conseiller des mines Voigt, auquel j'ai fait part « de mes idées, m'a assuré qu'il n'avait encore trouvé « dans cet état de décomposition que le feldspath qui « se présente en *couches*, ou celui du granit *des filons*, « et ce qui a lieu ici en petit pour le feldspath, peut « aussi avoir lieu plus en grand entre des bandes de « roches hétérogènes. »

Cette relation de contact admise par Gehlen et par Voigt serait encore appuyée par le gisement de kaolin de Aue, près de Schneeberg en Saxe, que M. de Bonnard a décrit dans son Mémoire sur l'Erzgebirge; en effet, il forme deux bancs ayant chacun six pieds d'épaisseur, séparés l'un de l'autre par une couche de granit, et la masse totale est incluse entre un mica schiste, qui lui sert de toit, et un granit faisant fonction de mur.

Dans les Vosges, j'ai reconnu des circonstances à peu près pareilles, car le granit y présente fréquemment une profonde désagrégation sur les pentes orientales qui avoisinent et touchent les formations secondaires; elle ne se manifeste plus un peu au-delà, et cependant les élémens sont absolument les mêmes, excepté ce contact des roches calcaires.

Des faits analogues s'observent à la partie inférieure des assises basaltiques superposées aux terrains primitifs; presque toujours il y a eu une altération, et ce n'est guère qu'à une certaine hauteur très variable, au dessus de la surface de contact, qu'on retrouve la roche pyroxénique dans toute son intégrité.

Enfin, quand le kaolin se trouve disposé en filons, il est accompagné quelquefois de salbandes offrant, à un beaucoup plus haut degré que la masse elle-même, tous les indices d'une désorganisation complète. Celles-ci résultent fréquemment de la décomposition des parties voisines de la roche encaissante.

Les exemples précédens que j'ai choisis, parce que les conditions d'hétérogénéité y sont clairement exprimées, seraient donc très favorables à l'opinion de Gehlen; mais, si l'on envisage le phénomène de la production du kaolin dans toute sa généralité, on est de suite amené à y renoncer.

En effet, sur les plateaux primitifs des environs de Pont-Gibaud en Auvergne, outre les kaolins en filons, il existe encore, en une multitude de points, des espèces d'argiles qui ne sont autre chose que des granits et gneiss décomposés superficiellement dans leur place originaire, sans aucune apparence ni d'encaissement ni de superposition par aucune autre roche; ils sont à découvert à la surface du sol, et l'on peut en suivre tous les passages qui les unissent intimement à la grande masse solide dont ils proviennent.

M. Deribier de Cheissac, dans un mémoire intéressant sur les argiles sableuses et les figulines de la Haute-Loire, décrit des relations de gisement à peu près identiques à celles que je viens d'indiquer pour les environs de Pont-Gibaud, et de plus il signale des kaolins qui plongent sous le terrain tertiaire, observation qui le conduit à penser que l'altération du granit était commencée avant l'époque de ces dépôts.

M. Bertrand Roux, qui avait déjà décrit quelques-

uns de ces dépôts argiloïdes superficiels, les dénote par l'épithète *sans fossiles*, caractère négatif d'une grande exactitude, car exclusivement formés du granit, et étant de plus sur leur place originaire, ils ne peuvent évidemment en contenir.

MM. Elie de Beaumont, Dufrénoy et Constant Prevost, ont observé des faits analogues dans le Cornouailles et le Cotentin. En somme, les exemples fourmillent dans les terrains primitifs, et ils conduisent, par leur généralité et leur indépendance de position, à faire admettre que, dans la plupart des cas, l'action galvanique qui résulte du seul contact des matières hétérogènes, a contribué tout au plus à accélérer une action déjà commencée sous d'autres influences, et qu'enfin, si les altérations ont paru quelquefois être plus profondes à la jonction de deux roches hétérogènes, elles sont dues à une circonstance accidentelle, telle que serait, par exemple, le passage facile que la fissure qui les sépare l'une de l'autre fournit aux eaux de filtration dont l'action continue détermine des progrès plus rapides dans la décomposition.

Cette conclusion est encore confirmée par l'observation du fait que les roches dont la structure est la plus homogène possible, comme certains basaltes, les phonolithes, les trachytes et même les substances vitreuses, telles que les obsidiennes, sont sujettes à cette altération aussi bien que les roches dans la composition desquelles il entre divers minerais hétérogènes bien distincts.

J'ai dû insister sur ces considérations, parce qu'à l'exemple de Gehlen, beaucoup d'observateurs ayant encore de plus que lui sous les yeux les brillantes dé

couvertes de M. Becquerel, sont actuellement portés à généraliser outre mesure les applications des forces galvaniques, sans avoir égard aux principes rationnels qui servent de guide à cet illustre physicien dans ses travaux, et nous verrons bientôt que si l'électricité joue un rôle, ce n'est pas simplement celle qui provient du contact, mais plutôt celle qu'on suppose inhérente aux molécules même des corps.

II. *Faits que présentent les roches dans leur passage à l'état de kaolin.*

Ayant été fréquemment à même d'étudier la marche que suivent les roches siliceuses pendant leur passage à l'état de kaolin, j'ai observé que ce dernier état est le résultat de deux causes qui paraissent indépendantes, l'une chimique, et l'autre purement mécanique. Celle-ci se manifeste par une désagrégation intime qui précède toujours l'autre.

En effet les basaltes, les phonolithes et les trachytes, en éprouvant la décomposition, se parsèment d'abord d'une multitude de petites taches grises plus ou moins rapprochées et rayonnantes, dont l'état terreux tranche vivement sur le fond compacte du reste de la roche; après cette maculation, ou même pendant qu'elle a lieu, l'altération se manifeste encore par d'autres indices; la masse se divise par une multitude de fissures dirigées ordinairement suivant trois plans rectangulaires qui déterminent une division cuboïde, ou plutôt sphérique, par l'émoussement des angles; l'exfoliation par couches concentriques survient généralement après, en vertu

d'une sorte de gonflement ; on dirait un bloc de litharge récemment écoulé du fourneau, dont la croûte se crève peu à peu et se détache par fragmens, par suite de la dilatation interne qui résulte de la cristallisation des paillettes d'oxide de plomb. Finalement, les couches détachées du basalte tombent dans un état pulvérulent si complet, qu'on conçoit seulement alors l'action facile que les agens chimiques naturels peuvent exercer sur des roches qui étaient d'abord si compactes et si cohérentes.

Ces derniers commencent à se signaler par la suroxidation du fer ; la couleur grise de la masse terreuse résultant d'une division extrême de la roche qui possédait primitivement une couleur foncée, passe à une teinte rouge ou jaune si intense, que de loin on distingue, en Auvergne, les terres végétales laviques, dites fromentales à cause de leur fertilité, de celles provenant de l'altération des schistes et des gneiss, qui sont beaucoup moins ferrugineuses et moins productives. En même temps que cette oxidation a lieu, il se passe d'autres actions chimiques sur lesquelles nous jetterons quelque jour plus loin.

La dimension des masses globuleuses qui résultent de la désagrégation des basaltes est très variable, car elles n'ont quelquefois que la grosseur d'un pois, quand la roche possédait originairement une structure feuilletée, et elle atteint la grosseur de la tête ou au-delà quand l'action a eu lieu sur des prismes plus ou moins épais.

M. Reynaud, ingénieur des mines, a même observé, au nord des sept montagnes près de Bonn sur le Rhin,

que la montagne basaltique du Langenberg n'est elle-même qu'un fragment d'une vaste boule ellipsoïdale aplatie, d'environ cent pieds de hauteur dans son petit diamètre, qui se délite concentriquement par rapport à un noyau globuleux qu'on voit dans une carrière située près d'Ober-Cassel, et ce basalte est très dur et assez résistant pour être employé au pavage des routes; il n'est donc pas encore décomposé, et la désagrégation y commmence encore absolument, comme je viens de l'indiquer pour l'Auvergne, sans indices préalables de suroxidation du fer, à laquelle on pourrait être tenté d'attribuer le fait. Ce qui frappe surtout ici c'est l'amplitude du phénomène.

Les amphibolithes, qui sont si voisins des basaltes, prennent aussi la forme sphérique; M. d'Aubuisson en a vu un exemple assez singulier en Bretagne, à trois ou quatre lieues au nord de Poullacuënn; le sol y est formé par un aphanite d'un tissu peu serré, et les chemins semblent pavés de petites boules de cette pierre, ayant trois ou quatre pouces de diamètre; un examen attentif lui a montré qu'il marchait sur la roche en place, et que c'était la désagrégation qui, en pénétrant par les fissures, l'avait ainsi divisée et façonnée.

Les roches granitiques et porphyriques en général ont aussi une origine ignée comme les basaltes et les trachytes, et la marche de la décomposition est semblable dans tous les cas. Si on l'observe sur les grandes masses granitiques non fissurées, depuis la surface du sol jusqu'à ce qu'on arrive, à l'aide de tranchées, aux

parties intactes, on remarque les diverses zones suivantes :

1° Zone supérieure absolument semblable à une argile de couleur jaune ou rouge due à la formation de l'hydrate de peroxide de fer ; quand on en dessèche de grandes masses, elles donnent souvent lieu à des efflorescences salines, preuve que l'alcali est mis en liberté en même temps que le fer se suroxide.

2° Zone mitoyenne de couleur verte très prononcée, provenant d'un degré intermédiaire d'oxidation du fer.

3° Zone inférieure offrant tous les caractères d'un granit intact en apparence, mais se désagrégeant complètement par le froissement ou le choc du marteau. Une partie des cristaux de feldspath a conservé sa forme, et l'autre est tout-à-fait désagrégée et opacifiée.

4° Enfin, au-dessous, on trouve le granit solide et inaltéré.

Pour ne laisser aucun doute sur la réalité de cette oxidation et modification graduelle de la roche, j'ajouterai que les parties constituantes isolées, telles que le quarz et le mica, y conservent encore leur position respective, en sorte qu'au premier coup d'œil, on y reconnaît immédiatement le même mode d'entrelacement que dans le granit solide ; cependant la couche rougeâtre supérieure est fréquemment brouillée par les eaux pluviales et par quelques autres causes accidentelles aisées à concevoir ; dans ce même cas, elle est devenue plus réfractaire à cause du lavage des parties alcalines. Un grand nombre de localités n'offrent pas d'autres argiles que ces kaolins ; ils servent à faire des briques, de la poterie, et

fournissent une maçonnerie assez solide quand on les emploie en guise de mortier.

Mais quand les masses granitiques présentent une structure prismatique plus ou moins grossière, la décomposition s'opère par couches concentriques comme dans les basaltes, et j'ai été à même de m'assurer que les gros blocs de forme ovoïde connus sous le nom de *roches branlantes*, auxquelles on attribue assez généralement une origine mystérieuse et artificielle, ne sont que le résultat d'une exfoliation pareille.

Cette observation se répète encore bien plus en grand : « Presque toutes les montagnes de la Sibérie, dit Pallas, « semblent composées de masses pour ainsi dire amon- « celées, *arrondies par la décomposition*, et leur as- « pect rappelle ces montagnes que les géans entassaient « les unes sur les autres pour escalader le ciel. »

Werner et d'autres minéralogistes, frappés de cette constance dans la forme des granites, la regardaient comme l'effet d'une disposition de ses principes constituans autour d'un centre ; mais on objecta avec raison à cette manière de voir que le délitement de cette roche se fait toujours parallèlement à la surface de quelque manière que les blocs aient été taillés ; ainsi M. Rozière a observé en Égypte que les colonnes du granite de Syène se délitaient en couches concentriques à leur axe.

Des faits aussi nombreux et aussi concordans doivent nous convaincre que la désagrégation commence en général dans les roches ignées du côté libre, et qu'elle procède de l'extérieur à l'intérieur ; mais aussi une fois commencée elle continue à se propager d'elle-même

jusqu'à de grandes profondeurs, ainsi qu'on peut s'en assurer dans les galeries de mines.

Elle est, au reste, bien plus commune qu'on ne serait porté à le croire au premier aperçu, et elle est assez souvent simplement déguisée par des circonstances purement locales. C'est ainsi que MM. Becquerel et d'Aubuisson ont observé dans le Limousin et dans la Bretagne des granites tombans en gravier dès qu'ils sont extraits de la carrière; tant qu'ils y étaient, leurs élémens, maintenus dans leur position respective par la compression des parties voisines, présentaient encore une certaine liaison. De pareilles pierres ne peuvent s'employer à aucune construction, et à peine une route en est-elle chargée qu'elle n'offre bientôt plus à sa surface qu'une boue argileuse que les eaux pluviales délayent et entraînent dans les fossés. Cependant on est encore dans l'habitude de les employer, probablement par suite de l'idée de dureté et d'inaltérabilité qu'on attache au mot de granite. Des matériaux de ce genre que j'ai pu examiner en Auvergne, auprès des villages de Bromont et des Roches, sur le grande route de Clermont à Limoges, m'ont convaincu que quoique le granite y fût encore doué d'une assez grande cohésion, néanmoins sa partie feldspathique dénotait déjà par son aspect complètement terreux que sa désagrégation moléculaire était effectuée, et qu'il n'attendait plus qu'une cause accidentelle pour tomber dans un état argiloïde complet.

III. *Explication du phénomène de la désagrégation.*

Ainsi donc, les résultats de la désagrégation étant absolument les mêmes entre les roches feldspathiques et pyroxeniques, nous pouvons nous hasarder à supposer qu'elles subissent l'influence de causes analogues ; les chercherons-nous dans les variations de température atmosphérique comme on a déjà tenté plusieurs fois de le faire ? il est impossible, selon moi, de les admettre pour tous les cas ; car, ainsi que je l'ai déjà dit, la désagrégation est souvent portée jusqu'à des profondeurs souterraines telles que le thermomètre y est complètement stationnaire. D'ailleurs l'état terreux de la substance indique une division extrême qui ne se rapporte nullement à ce que nous connaissons des effets de la contraction et de la dilatation par la chaleur qui se bornent à produire des tressaillemens, ou la division des masses en esquilles ou en lamelles. Ils peuvent favoriser en cela l'action destructrice, mais ne paraissent pas susceptibles de porphyriser intimement les minerais.

Nous sommes donc conduits à rechercher si parmi les phénomènes dépendans du mode d'agrégation moléculaire des substances il n'y en aurait pas un qui nous rendrait raison de ces faits. Or, nous voyons déjà par les recherches de M. Gustave Rose que les pyroxènes qui constituent la masse principale des basaltes se seraient convertis en amphiboles si le refroidissement qui a déterminé leur cristallisation eût été excessivement lent. Ainsi donc nous pouvons supposer que les molécules qui

par leur réunion forment les pyroxènes sont jusqu'à un certain point dans un état d'équilibre instable par rapport à la position qu'elles eussent affecté dans l'amphibole, ou peut-être même dans un troisième corps puisque quelques faits tendent déjà à conduire vers la conséquence générale que certains minerais sont susceptibles d'affecter plusieurs formes géométriques différentes.

Les feldspaths doivent présenter quelque chose d'analogue, et la nécessité d'admettre un état forcé dans la disposition de leurs molécules avait déjà frappé Berzélius; car dans le tome IV de sa *Chimie*, page 574, après avoir parlé des modifications isomériques qu'éprouvent certaines substances par la calcination, lesquelles se manifestent pendant le changement d'état par un phénomène d'ignition particulière, il continue ainsi :

« Il est très possible que cette ignition annonce tou-
« jours dans l'arrangement des atomes simples ou com-
« posés un changement ayant pour résultat une modi-
« fication dans les propriétés, et que les élémens d'un
« corps composé se combinent réellement à deux de-
« grés différens d'intimité, l'un plus faible qui a lieu
« par la voie humide à une température peu élevée, et
« l'autre qui est produit par la voie sèche à une très
« forte chaleur. Il est très-probable que la plupart des
« minerais dont la composition est telle qu'ils devraient
« être aisément dissouts ou décomposés par les acides,
« mais qui néanmoins n'en sont pas attaqués, se trou-
« vent dans un pareil état d'union très intime entre
« leurs principes constituans, comme, par exemple, le
« *feldspath*, le spinelle, l'oxide stannique, etc., qui à

« l'état où on les trouve dans la nature résistent à l'ac-
« tion des plus forts acides. »

Il est même très-remarquable que l'amphibole que j'ai rappelée plus haut comme étant une seconde forme du pyroxène, cède en général moins facilement à la décomposition que le feldspath quand ces minerais se trouvent réunis dans une même roche. Cependant elle est moins riche en silice et plus chargée de fer que le feldspath. Ces circonstances devraient pourtant favoriser puissamment une action chimique quelconque, et ce fait est du nombre de ceux qui confirment le plus positivement l'état d'instabilité extrême dans lequel se trouvent les molécules du feldspath.

En un mot, et pour rendre bien clairement ma pensée, je dirai que les divers minerais d'origine ignée me paraissent être dans le même cas que l'acide arsenieux récemment sublimé et vitreux, qui éprouve avec le temps et graduellement une opacification complète en perdant de sa densité et en acquérant plus de *solubilité dans l'eau* sans autre modification dans sa composition, exemple frappant d'une tendance spontanée au dimorphisme ou à l'isomérie dont il me serait facile d'ailleurs de citer d'autres exemples.

Ainsi donc nous admettrons qu'il existe dans les roches ignées, après leur apparition au jour, deux sortes de mouvemens, dont l'un très-rapide n'est qu'un simple retrait, résultat du refroidissement et de la solidification duquel proviennent les structures prismatiques, articulées, tabulaires et autres accidens de forme si communs dans ces sortes de masses; puis un second, infiniment plus

lent qui tend à modifier non plus l'échafaudage total, mais la structure intime elle-même.

On pourra objecter à cette manière de voir que certains granites paraissent résister complètement à cette action ; c'est ainsi que de Saussure a observé que dans les Alpes ces roches ont, en général, encore conservé tous leurs accidens de forme les plus bizarres et les plus délicats ; c'est ainsi encore que dans les carrières de kaolin de Limoges on trouve disséminés au milieu des amas désagrégés, des parties saines et intactes ; mais ces objections n'en sont pas si l'on veut se rappeler à quel point des causes peu importantes en apparence et qui ne changent en rien le *facies* d'une substance, suffisent pour en modifier les propriétés et la ténacité. Les métaux soumis à la trempe ou refroidis lentement, les verres recuits ou non, en sont des exemples devenus en quelque sorte triviaux, et les uns comme les autres finissent cependant par perdre avec le temps et par des causes souvent peu appréciables, les propriétés acquises par l'état qu'on peut considérer comme le plus forcé. J'ajouterai même encore ici comme venant à l'appui de ce que j'ai avancé jusqu'à présent, que les verres recuits subissent aussi à la longue, même après avoir été enfouis à de grandes profondeurs, une exfoliation par écailles excessivement minces, irisées et friables, qui est peu différente de celle des minerais ignés cristallisés ; on en a de fréquens exemples dans les vases antiques retirés des sarcophages, etc.

IV. *Produits résultants de la décomposition chimique.*

Afin de jeter plus de jour sur les actions qui accompagnent la désagrégation, nous devons examiner leurs produits afin d'être mieux à même d'apprécier les moyens que la nature peut mettre en œuvre.

M. Berthier, auquel nous devons une si grande suite de travaux sur les silicates alumineux naturels, et qui a enfin démêlé les grands traits de ces combinaisons si variées, a aussi porté son attention sur les kaolins; il démontre comme Gehlen que non-seulement il y a eu départ de la potasse et de la silice en certaine proportion; mais encore que cette séparation s'est effectuée de manière que le feldspath KA^3S^{12} se divise en deux parties, l'une A^3S^3 qui reste; l'autre KS^9 qui disparaît.

Ayant réuni une série de nouvelles analyses du kaolin, je les ai soumises à la même discussion que cet illustre chimiste, et j'ai été ainsi conduit à les diviser en deux groupes principaux d'après les formules qui en dérivent. Celles qui correspondent au premier groupe sont les deux suivantes :

	Kaolin de Saxe.	Kaolin de St-Yrieix.
Silice.....	52,00	46,80
Alumine....	47,00	37,30
Potasse.....	»	2,50
Oxide de fer.	0,33	»
Eau.....	»	13,00
	99,33	99,60

Extrayant de ces résultats le feldspath non décomposé correspondant à la potasse, on en déduit les compositions suivantes :

		Kaolin de Saxe.		Kaolin de St-Yrieix.	
Feldspath potassé	Silice. . . .	»	0,00	9,79	15,01
	Alumine . .	»		2,72	
	Potasse. . .	»		2,50	
Silicate en excès, oxides libres et eau. . .	Silice. . . .	52,00	99,33	37,01	84,59
	Alumine . .	47,00		34,58	
	Oxide de fer	0,33		»	
	Eau	»		13,00	
		99,33		99,60	

La première analyse donne pour la silice et l'alumine le rapport 52 : 47, la seconde 51,69 : 48,31. Ces rapports sont suffisamment approchans de celui 52 : 48 que donnerait le silicate *AS*, pour que M. Berthier ait cru devoir les réunir sous cette même formule.

Le premier de ces kaolins a été examiné par M. Rose père; j'en ignore la localité précise, cependant il est probable qu'il provient de Aue en Saxe.

Le second a été analysé par M. Berthier, il avait été préparé par décantation à Sèvres; sa blancheur était parfaite.

Les kaolins du second groupe sont :

	Passau.	Meissen.	St-Tropez.	Angleterre.
Silice.....	55,00	52,80	55,80	50,20
Alumine....	42,00	31,20	26,00	37,00
Potasse	»	2,20	8,20	1,60
Magnésie....	»	1,60	0,50	0,20
Chaux.....	1,00	»	»	»
Oxide de fer.	1,00	»	1,80	»
Eau	»	10,00	7,20	11,00
	99,00	97,80	99,50	100,00

Extrayant comme précédemment les feldspaths correspondans à la potasse, la chaux et la magnésie, nous aurons :

		Passau.		Meissen.		St-Tropez.		Angleterre.	
Feldspath potassé	Silice. . . .	»	0,00	8,62	13,21	32,14	49,28	6,27	9,61
	Alumine. .	»		2,39		8,94		1,74	
	Potasse. . .	»		2,20		8,20		1,60	
Feldspath magnésien	Silice. . . .	»	0,00	14,32	19,90	4,47	6,21	1,79	2,48
	Alumine. .	»		3,98		1,24		0,49	
	Magnésie. .	»		1,60		0,50		0,20	
Feldspath calcaire	Silice. . . .	6,48	9,28	»	0,00	»	0,00	»	0,00
	Alumine. .	1,80		»		»		»	
	Chaux . . .	1,00		»		»		»	
Silicate en excès; oxides libres; eau	Silice. . . .	48,50	89,72	29,86	64,69	19,19	44,01	42,14	87,91
	Alumine. .	40,20		24,83		15,82		34,77	
	Oxide de fer	1,00		»		1,80		»	
	Eau	»		10,00		7,20		11,00	
		99,00		97,80		99,50		100,00	

Le premier de ces kaolins vient de Passau en Bavière; il a été décanté et analysé par Gehlen.

Le second résulte de la décomposition d'une roche porphyrique, il est d'un beau blanc, très mêlé de quartz dont M. Berthier l'a débarrassé par décantation avant l'analyse.

Le troisième constitue un banc de 12 à 14 mètres d'épaisseur inclus dans le schiste micacé; il est très-impur et chargé d'oxide de fer; son analyse est encore due à M. Berthier.

Le quatrième a été analysé par M. De la Planche, ancien élève de l'Ecole des Mines; il est très doux au toucher.

Il existe encore d'autres analyses du kaolin, telles que celles de Vauquelin (*Bulletin philomat.*, n° 26), etc.; mais les pertes trop considérables ou les augmentations

de poids dont elles sont grevées empêchent de les soumettre au calcul.

Or, si dans les analyses précédentes si diverses entre elles, provenant de localités variées et faites par des chimistes différens, nous prenons encore les rapports qui existent entre les quantités de silice et d'alumine du résidu, nous aurons :

	Passau.	Meissen.	St-Tropez.	Angleterre.
Silice.....	54,69	54,59	54,50	54,79
Alumine..	45,31	45,41	45,50	45,21

nombres qui coïncident avec une approximation suffisante de ceux 55,30 et 44,70 que donnerait un silicate A^3Si^4 pour permettre de supposer que dans ce cas le feldspath potassé KA^3S^{12} s'est partagé en deux parties $A^3Si^4 + KS^8$, dont la première est restée et la seconde est partie comme dans le cas précédent, avec cette différence, qu'il y a eu alors un plus grand départ de silice. Peut-être faudra-t-il admettre que ces derniers kaolins n'ont pas encore éprouvé leur maximum de décomposition, et que tous tendent à arriver au degré de saturation indiqué par le premier groupe; néanmoins la constance des nombres ci-dessus nous permet de concevoir qu'il existe entre le feldspath inaltéré KA^3S^{12} et le kaolin parfait AS un état intermédiaire assez stable représenté par A^3S^4 qui est peut-être relatif à certaines variétés de cette espèce minérale.

Si nous avons égard à l'eau de combinaison en faisant abstraction de celle contenue dans l'hydrate de fer, nous aurons pour les analyses où celle-ci a été évaluée les résultats suivans :

	Premier groupe.	Deuxième groupe.		
	St-Yrieix.	St-Tropez.	Meissen.	Angleterre.
Silice	43,75	45,79	46,16	47,93
Alumine...	40,88	37,76	38,38	39,55
Eau.....	15,37	16,45	15,46	12,52
	100,00	100,00	100,00	100,00

Un coup d'œil jeté sur ce tableau suffit pour nous faire voir que ces kaolins proprement dits sont analogues au genre Halloïsite des hydrosilicates d'alumine de M. Berthier; en effet, les quantités d'oxigène correspondantes au second groupe sont pour les kaolins de :

	St-Tropez.	Meissen.	Angleterre.
Silice.....	23,79	23,98	24,90
Alumine....	17,63	17,92	18,46
Eau.....	14,62	13,74	11,13

et conduisent au résultat moyen :

Oxigène de la silice.....	24,22	rapport	4
alumine...	18,00		3
eau.....	13,19		2

ce qui donnerait la formule $S^4A^3aq^2$ qu'on pourrait décomposer en $S^4A^2 + Aaq^2$, ou bien encore en $S^4A^2aq + Aaq$, si l'on veut supposer de l'eau de combinaison dans le silicate alumineux. On a donc ici une nouvelle espèce à ranger à côté des Halloïsites d'Anglar et de Hall, dont elle ne différerait que par 3 atomes d'eau.

L'existence de l'alumine hydratée que nous supposons combinée avec le silicate dans ces formules, est justifiée jusqu'à un certain point par les essais compa-

ratifs que j'ai faits en traitant par les dissolutions de potasse caustique, le kaolin de Saint-Yrieix, le résidu argiloïde d'un basalte profondément altéré provenant du Chuquet de Perra Signada des environs de Pont-Gibaud, et enfin l'hydrosilicate des mines de Huelgoët en Bretagne. Tous trois ont cédé une quantité assez forte d'alumine, et d'ailleurs les kaolins abandonnent de même une certaine quantité de cette terre aux acides nitrique et muriatique, sans pour cela se décomposer complètement. Cependant on peut d'un autre côté admettre que ces réactifs ont décomposé partiellement l'hydrosilicate d'alumine, et je ne donne les formules précédentes que comme de simples manières d'envisager la composition de ces minerais.

Le kaolin de Saint-Yrieix, qui appartient au premier groupe, donne pour les quantités d'oxigène les rapports suivans :

Silice.....	22,73	11
Alumine	19,09	9
Eau	13,66	6

Résultat qui n'est pas assez simple pour se traduire en formules; aussi j'observerai qu'il ne faut pas encore dès ce moment attacher à celles-ci une trop grande importance, mais les considérer seulement comme des données préliminaires destinées à nous faire entrevoir un but vers lequel les recherches analytiques sur les nombreux hydrosilicates naturels doivent converger. Ce qui contribue surtout, d'après les remarques de M. Berthier, à jeter de l'incertitude sur les résultats, c'est une certaine quantité d'eau qui est très tenace dans ces composés sans ce-

pendant y être combinée, en sorte que l'on ne sait à quel point arrêter la désication.

Quelques-uns d'entre eux acquièrent une dureté très considérable en se desséchant ainsi par une exposition prolongée à l'air, tandis qu'ils se trouvaient dans le sein de la terre dans un état de mollesse et de semi-ductilité qu'ils ne peuvent plus reprendre, même en les laissant séjourner très long-temps sous l'eau après qu'ils l'ont une fois perdue; ils dégagent seulement dans le premier instant de l'immersion quelques bulles gazeuses avec une sorte d'effervescence, et décrépitent ou se divisent en esquilles. Plusieurs autres minerais de formation aqueuse, tels que les silex pyromaques, certains speck-steins, l'andalouzite de Herzogau et même des roches telles que les molasses et certaines arkoses, sont encore plus ou moins dans ce cas. C'est probablement même, au moins en partie, à une cause semblable qu'est due la solidité des constructions rurales dans lesquelles on emploie les kaolins grossiers pour cimenter les moellons.

Jusqu'à présent nos observations ont porté sur les kaolins provenant du feldspath des roches primitives, et je me suis borné à laisser entrevoir que les roches basaltiques éprouvaient aussi un genre de modification chimique analogue. Parmi les exemples nombreux que nous offre l'Auvergne sous ce rapport, je citerai de nouveau celui que nous présente la partie inférieure de la coulée basaltique du Chuquet de Perra-Signada. On y trouve au milieu des bandes d'hydrosilicate colorées en jaune par l'hydrate de fer, de nombreuses veinules de lenzinite opaline blanche très pure, et toute la masse est en liaison intime avec le basalte. Or, la lenzinite se rap-

porte aussi, comme on sait, au groupe Halloisite de M. Berthier.

Les diabases ou roches amphiboliques se convertissent de même en une terre douce au toucher dont on peut se servir comme *terre à foulon*, telles sont celles de Roswein en Saxe, de Wartha et de Riegelsdorff en Silésie. Je puis encore ajouter que les roches serpentineuses fournissent de même des substances terreuses qui ont tous les caractères des hydrosilicates, et quoiqu'on n'ait pas encore d'analyses exactes de tous ces corps, ces faits m'ont néanmoins paru assez importans pour fixer l'attention.

Les résultats de la décomposition finale étant donc sensiblement identiques pour tous les minerais dont l'origine ignée est incontestable, nous y puisons un dernier degré de conviction, et il ne doit plus nous rester aucun motif de douter que la même désagrégation moléculaire si visible dans le basalte n'ait aussi lieu dans les autres roches, sauf un peu plus ou moins de durée dans l'opération.

V. *Actions chimiques auxquelles on peut attribuer la conversion des minerais ignés en hydrosilicates.*

Notre tâche, relativement à l'explication des actions chimiques, est actuellement bien simplifiée, puisque les rapports entre la matière première et les produits nous sont connus et que d'ailleurs nous avons vu comment on pouvait se rendre raison de la grande solubilité que les minerais ont acquise par la désagrégation moléculaire. Je rappelerai cependant encore ici à mon appui les anciennes observations de Guettard et de Réaumur, qui

ont observé que le premier degré d'altération du petunzé lui donnait une teinte légèrement rosée et une saveur saline qui ne se manifeste plus quand l'altération est plus avancée ; elles ont été confirmées par M. Brard, et j'ai d'ailleurs déjà mentionné les efflorescences que j'ai observées moi-même.

Or dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne trouvons encore d'autre cause qui puisse occasionner le déplacement de l'alcali que l'intervention d'une affinité prépondérante ; l'eau, qui d'ailleurs joue un rôle si important dans le phénomène, nous paraît encore sans action sur les silicates quand elle est seule, et si nous devons recourir à l'intermède d'un acide, nous verrons que le seul qui soit assez universellement répandu dans la nature auquel on puisse rapporter cet effet est l'acide carbonique. De tous les élémens qui constituent notre atmosphère c'est même lui qui est absorbé et condensé en plus forte proportion, soit par l'eau, soit par les corps poreux comme peuvent l'être des roches intimement désagrégées et devenues terreuses ; il est plus énergique que la silice, il réagit donc sur les silicates en déplaçant leur élément électro-négatif et en s'emparant de préférence des bases les plus solubles et les plus fortes, comme nous l'avons vu par la discussion des analyses qui nous ont démontré par leur uniformité que les feldspaths magnésiens et calcaires avaient résisté plus fortement que les autres. Ce fait est d'accord en cela avec les observations déjà anciennement faites par les minéralogistes qui avaient été conduits à admettre que de tous les feldspaths c'étaient ceux à base de potasse qui étaient les moins résistans.

La silice mise en liberté de cette manière est toujours à l'état gélatineux et par conséquent soluble dans l'eau, dans l'acide carbonique aqueux, dans les alcalis ou leurs carbonates ; elle part donc à mesure, entraînée par les eaux de lavage pour se concentrer ailleurs et former suivant les circonstances des cristaux de quartz hyalin, des fiorites, des agathes, des opales, des concrétions calcédonieuses, ou probablement encore de ces nouveaux silicates de formation évidemment récente, tels que les mésotypes, les stilbites, etc.

Cette décomposition du feldspath ou autres silicates est surtout favorisée par la présence de traces de protoxide de fer ou de manganèse qui sont si généralement disséminés en combinaison dans les minerais. En effet, leur suroxidation détruit la neutralité, il y a formation d'un sous-sel incohérent que l'acide carbonique peut saturer en s'emparant des alcalis, et l'action continue comme précédemment. Il reste en définitive des hydrates de peroxide de fer ou de manganèse, et de plus un silicate alumineux hydraté dont la stabilité et l'état de combinaison dans lequel se trouvent ses élémens s'expliquent facilement si l'on a égard aux énergies respectives de la silice et de l'acide carbonique. Ces deux acides peuvent être considérés comme étant entre eux sous ce rapport à peu près comme les acides sulfurique et phosphorique, et l'on sait que l'on ne peut pas décomposer le phosphate de chaux par le premier de ces acides autrement qu'en biphosphate à moins de précautions particulières, telles que l'emploi de l'alcool aidé d'une grande concentration des liqueurs. Il paraît en être de même des silicates relativement à l'a-

cide carbonique ; seulement la faible solubilité de l'acide silicique, son peu d'énergie l'empêchent de rester totalement en combinaison comme l'acide phosphorique; tout l'excès qui devrait constituer un silicate acide est simplement déplacé à ces basses températures, et il reste un silicate $A\,S$ ou $A^3\,S^4$ suivant les circonstances. On pourrait encore s'appuyer sur les observations de M. Berthier qui démontrent que la silice et l'alumine sont susceptibles d'union si intime dans certains cas, que les argiles, par exemple, cèdent tout au plus la moitié de leur alumine aux acides autres que l'acide sulfurique. A plus forte raison y aura-t-il une limite de décomposition que les faibles réactifs que la nature met en usage ne pourront pas dépasser.

La mise en liberté de l'acide silicique à l'état gélatineux est difficile à prouver dans les circonstances ordinaires, parce qu'il est successivement entraîné par les eaux d'infiltration et que d'ailleurs les mélanges d'alumine et de silice, traitées par la potasse liquide, produisent un silicate double insoluble ; cependant un essai de ce genre que j'ai fait sur un gneiss très ferrugineux altéré que M. Becquerel a recueilli aux environs de Limoges, m'a donné une certaine quantité de ce corps, probablement parce qu'il y avait défaut d'alumine et que la combinaison triple n'a pas pu se former.

Pour appuyer le rôle décomposant que l'acide carbonique peut exercer dans la nature, je citerai les preuves suivantes de son action lente, mais toute puissante sur les silicates.

En effet, l'on remarque dans la vallée de Chatelguyon en Auvergne, que les nombreuses sources d'eau acidule

qui s'échappent de toutes les fissures du granite, exercent une action dissolvante telle qu'elles ont creusé cette roche et s'y sont formées de petits bassins irréguliers qu'elles tapissent de fer hydraté. J'ai observé de plus dans le filon du pré, voisin des mines de Barbecot près de Pont-Gibaud, un fait encore plus convainquant s'il est possible. Dans un travail de recherche poussé sur cette veine, les mineurs furent arrêtés l'été dernier (1833) par un jet d'eau extrêmement violent auquel un coup de poudre venait de donner issue. Il était aisé de reconnaître, au ronflement qui l'accompagnait, que cette eau était chargée comme de coutume d'acide carbonique fortement condensé, et d'ailleurs il fut impossible de pénétrer de quelques jours dans la galerie à cause de l'irruption du gaz. L'eau qui sortit dans le premier moment était surchargée d'une matière argileuse blanche qu'elle tenait en suspension et qui lui donnait l'apparence d'un lait épais; je me bornai à cette remarque, attribuant alors ce fait à l'argile des salbandes qui aurait été délayée; elle fut remplacée peu à peu par les dépôts ocracés ordinaires à ces eaux minérales.

Dès qu'il fut possible de rentrer dans les travaux, je m'y rendis; ils étaient encore fortement méphitisés; mais le jet d'eau ne continuait plus que par intermittences saccadées, signe de l'affaiblissement dans la tension du gaz. Je vis alors que son écoulement avait lieu au travers d'une masse de baryte sulfatée très caverneuse. Frappé de cette structure particulière qui ne s'était montrée que rarement pour ce minerai dans nos filons, j'en fis détacher les blocs avec soin, et je reconnus qu'ils étaient altérés sur une certaine épaisseur et même cariés

à tel point que la forme cristalline de la baryte sulfatée avait été mise à nu comme dans le moiré métallique, mais plus profondément ; en sorte que le phénomène était du même ordre que celui signalé par Daniell, qui mit en évidence à l'aide de divers dissolvans la texture de divers corps compactes en apparence. Sachant d'ailleurs que les carbonates alcalins attaquaient le sulfate de baryte plus ou moins complètement, je me rendis aisément compte de ce fait.

Un second accident très remarquable que m'offrirent ces échantillons fut l'action dissolvante que ces mêmes eaux acidules avaient exercée sur les fragmens de stéaschiste empâté dans le sulfate de baryte ; ils étaient en partie désagrégés, en partie cariés, quelquefois il n'en restait plus que les grains quartzeux et les lamelles talqueuses ; enfin d'autres ballotaient comme des noyaux libres dans leurs capsules, parce que l'érosion s'était comme de coutume exercée sur les surfaces.

J'ai attaché d'autant plus d'importance à l'examen de cette action de l'acide carbonique et des sels contenus dans les sources qu'elle m'a paru susceptible de donner la solution d'un grand nombre de phénomènes géologiques obscurs jusqu'à présent : elle nous permet, en effet, de concevoir la formation d'un grand nombre de produits du règne minéral qui doivent leur origine à des roches de nature diverse, soumises à ces influences variables. Tels sont les allophanes, les collyrites, les pholérites, les écumes de mer, le feïbol de Freyberg, la cérolithe, la scarbroïte et une masse d'autres composés qu'il est inutile de nommer ici.

Au reste, ils ne sont pas le résultat exclusif de l'action de l'acide carbonique ou des bicarbonates ; mais ils peu-

vent se produire encore par voie de double décomposition toutes les fois que des liqueurs salines diverses traversent les roches et en dissolvent certaines parties; c'est ainsi que M. Guillemin a déjà expliqué la formation de l'allophane dans les houillères de Firmy par le passage des eaux chargées de divers sulfates; il paraît en être de même pour l'hydrosilicate des mines de Huëlgoët, que M. Dufrenoy a récemment fait connaître; dans des circonstances favorables, ces silicates de nouvelle formation seront même susceptibles de cristalliser, et nous aurons ainsi les mésotypes, les laumonites, les chabasies, les stilbites, et une foule d'autres silicates hydratés qui s'implantent indifféremment sur toute espèce minérale, métallique ou non, pourvu qu'elle soit capable de leur fournir une cavité où ils puissent cristalliser. Ces considérations nous font entrevoir une grande tâche qui reste à accomplir, c'est celle de reproduire par la voie humide ces diverses espèces tout comme la voie sèche a déjà reproduit la plupart de celles dont l'origine ignée est incontestable.

Observations générales.

J'ai cherché dans le cours de ce Mémoire à établir deux faits principaux, savoir : que la tendance spontanée au dimorphisme produit la désagrégation des minerais, et que celle-ci est suivie d'une action chimique.

Cette dernière est de nature excessivement variable suivant les corps qui sont en présence, et même elle peut être nulle dans certains cas. Si j'ai insisté sur le rôle de l'acide carbonique plutôt que sur tout autre, c'est qu'il m'a paru appuyé sur quelques faits que j'ai cités.

Quant à la désagrégation, elle se rencontre encore dans plusieurs autres corps dont voici quelques exemples saillans :

Les pyrites ont deux formes, l'une cubique, l'autre prismatique; cette dernière ne serait-elle pas tout simplement une forme instable? car, comme on sait, elle est très sujette à l'efflorescence, tandis que la première résiste assez généralement à la décomposition, tout étant égal d'ailleurs.

La chaux carbonatée cristallise suivant deux systèmes, l'un rhomboïdal, l'autre prismatique. Ce dernier, qui constitue l'arragonite, est si peu stable, qu'il suffit de chauffer un peu un cristal pour qu'il tombe en poussière, et d'ailleurs, en Auvergne, on en rencontre des masses qui se désagrègent spontanément sans décomposition ultérieure.

Le grenat et l'idocrase ont des compositions identiques sous deux formes différentes; le grenat paraît être la forme la moins stable, car on a de nombreux exemples de sa décomposition, entre autres à Framont, et l'on connaît depuis long-temps sa tendance à devenir friable qui est telle, que l'on a désigné cette modification sous le nom de *grenats non mûrs*, tandis que j'ai vu des roches entièrement décomposées dans lesquelles l'idocrase était restée complètement intacte.

La laumonite, l'amphigène, le péridot, qui se décomposent encore plus ou moins vite, ne seraient-ils pas dans le même cas?

Je me borne pour le moment à ces indications, et j'espère tirer par la suite quelques conséquences géologiques des faits que j'ai développés.

Mémoire sur le Choc de deux Veines liquides animées de mouvemens directement opposés ;

Par Félix Savart.

Les phénomènes qui résultent du choc direct de deux veines sont en général de deux espèces : les uns sont relatifs aux modifications que les veines éprouvent à l'occasion du choc, les autres ont plus particulièrement rapport à l'équilibre qui s'établit entre les deux colonnes liquides, lorsqu'une fois elles communiquent ainsi entre elles. Ils peuvent d'ailleurs, les uns et les autres, subir de grandes modifications selon que les orifices sont ou non de même forme ; qu'ils ont ou non des aires égales, selon que les pressions sont égales ou différentes, que les vases sont ou non de même capacité et de même forme.

Ces phénomènes étant donc très nombreux, nous avons dû nous borner à examiner ceux qui paraissaient les plus simples, ceux surtout qu'on pouvait le plus facilement mesurer. Pour atteindre ce but nous n'avons considéré que le cas où les orifices sont circulaires, en mince paroi et où les vases sont de forme cylindrique. Quant aux pressions, dans la première partie de ce Mémoire, nous les avons toujours supposées égales à l'instant où commence l'écoulement, et, dans la seconde partie, pour donner une idée du rôle que joue l'inégalité de pression, nous avons examiné ce qui arrive lorsque l'un des vases étant entretenu constamment plein, la veine qu'il lance pénètre à travers de l'orifice de l'autre vase ; ou lorsque l'un des

vases étant d'abord vide, il reçoit par son orifice la veine lancée par l'autre vase, qui se vide librement.

Ainsi réduite, la question du choc des veines est encore très-compliquée; car, dans la supposition où les orifices sont circulaires, il peut se faire qu'ils soient égaux ou inégaux : et tout en n'employant que des vases cylindriques, il peut arriver qu'ils soient ou non de même diamètre; et, quant aux pressions, tout en les supposant d'abord égales, il peut se faire que l'écoulement ait lieu librement, ou bien que le niveau de l'un des vases, ou même des deux vases, soit entretenu constant. En conséquence, nous diviserons en quatre paragraphes la première partie de ce Mémoire, dans laquelle nous supposerons toujours que les pressions sont égales à l'instant où l'écoulement commence. Dans le premier, il ne sera question que du cas où les diamètres des orifices sont égaux, ainsi que ceux des vases. Dans le second, les diamètres des orifices restant égaux, on examinera l'influence que l'inégalité du diamètre des vases peut exercer sur la marche du phénomène. Dans le troisième, les diamètres des orifices étant inégaux, on supposera que ceux des vases sont égaux. Enfin, le quatrième traitera du cas où les diamètres des vases, ainsi que ceux des orifices, sont inégaux.

Quant à la deuxième partie, elle sera divisée en deux paragraphes; le premier ayant pour sujet les phénomènes qui caractérisent le partage d'une masse liquide entre deux vases, dont l'un est d'abord plein, tandis que l'autre est vide, dans la supposition où la veine lancée par le premier vase peut s'introduire dans le second par un orifice pratiqué à sa partie inférieure. Enfin le

second aura pour sujet le même genre de phénomène, mais dans le cas où le vase qui lance la veine est entretenu à un niveau constant.

Ire Partie. — Pressions égales.

§ I. *Orifices égaux, vases de même diamètre.*

Écoulement libre. Pour examiner, dans leur ensemble, les phénomènes qui résultent de la rencontre de deux veines de même diamètre, produites sous des pressions égales, les vases se vidant librement, nous avons fait usage de l'appareil décrit dans notre précédent Mémoire, et qui permettait de faire varier la pression depuis zéro jusqu'à 488c. Un tube à deux branches recourbées en demi-cercle *aa'*, et armées chacune d'un orifice circulaire en mince paroi *oo'*, fig. I, pl. II, ayant été adapté à l'extrémité inférieure du tube principal TT' de cet appareil (décrit p. 60 du t. LIV de ces *Annales* et représenté planche IV du même volume), on pouvait par ce moyen obtenir deux veines lancées horizontalement suivant des directions exactement opposées, et cela était d'autant plus facile que, ces deux branches étant en plomb, on pouvait les plier et leur donner une direction convenable pour que les deux veines eussent leur axe compris dans le même plan vertical, et de plus pour que la tangente qui leur était commune fût une droite horizontale comprise également dans ce même plan.

Des orifices de 3mm de diamètre ayant été d'abord adaptés à cet appareil, et l'intervalle qui les séparait étant de 3c, il se formait, pour toutes les pressions, au point de rencontre des deux veines, c'est-à-dire au milieu de l'intervalle qui séparait les orifices, une nappe

plane et circulaire *cd*, plus épaisse à sa partie centrale qu'à son contour, dont le plan était normal à la tangente aux deux veines, et qui se terminait par une zone annulaire, trouble, agitée et sonore, lorsque la pression excédait 120^c, mais qui devenait parfaitement lisse et unie, dans toute son étendue, lorsque la pression s'abaissait au-dessous de ce point. Pour la pression la plus forte, qui était de 488^c, le diamètre de cette nappe était d'abord de 24 à 25^c, ensuite il s'accroissait peu à peu, à mesure que la pression devenait plus faible, et quand elle n'était plus que de 115 à 120^c, il était alors d'environ 38^c; ensuite il décroissait de nouveau jusqu'à ce que la pression, devenant très-faible, la nappe était remplacée par un petit bourrelet presque sphérique, placé au milieu de l'intervalle qui séparait les orifices.

On voit donc, d'après cela, qu'à une pression déterminée, la nappe atteint un diamètre maximum; résultat qui est exactement le même que celui que nous avons obtenu pour les nappes formées lors du choc d'une veine contre un plan circulaire, et qui semble indiquer que, le diamètre de l'orifice étant donné, il y a une vitesse d'écoulement qui laisse aux molécules le temps et la liberté de s'arranger beaucoup plus facilement que quand la pression est plus forte.

Des orifices de 4 millim., et ensuite de 6 millim., ayant été substitués à ceux de 3 millim., des phénomènes analogues se sont offerts à l'observation, avec cette différence cependant que le diamètre des nappes était d'autant plus grand, à pression égale, que celui de l'orifice était lui-même plus grand.

Tant que la pression est forte et que les nappes sont

entourées d'une auréole, elles paraissent sensiblement circulaires, et le point de rencontre des jets en occupe le centre; mais, à mesure que la pression décroît, leur rayon vertical supérieur diminue de longueur, tandis qu'au contraire l'inférieur va en augmentant : alors plusieurs échancrures paraissent à la partie là plus élevée de leur contour, et des gouttes souvent très grosses, partant des angles rentrantes de ces échancrures, sont projetées, comme par explosion, à une hauteur qui est au moins de moitié plus élevée que la hauteur de chute. Pour ces pressions inférieures à celle où l'auréole disparaît entièrement, les nappes sont constamment entourées d'un petit bourrelet arrondi d'où s'échappe une multitude de gouttelettes qui, en général, décrivent des courbes comprises dans le même plan vertical qui contient la nappe.

Les rapports qui existent entre les pressions, les diamètres des nappes, et ceux des orifices, demandant à être examinées avec soin, nous avons substitué à l'appareil précédent, qui pouvait laisser quelque incertitude sur la détermination des pressions, vu le diamètre peu considérable des tubes recourbés *aa'* (1), un appareil composé de deux réservoirs cylindriques en fer blanc AB,CD, fig. 2, de $1^m.37$ de hauteur et de $0^m.216$ de diamètre, placés chacun sur un support particulier, de manière qu'il restât entre eux un intervalle de 35 à 40 centimètres. Chacun de ces réservoirs était percé latéralement à environ 3 centim. au-dessus du fond, d'un trou portant une douille E, F, dont l'axe était normal à la

(1) Le diamètre était seulement de $2^c.5$.

surface du cylindre, et dans laquelle venait se placer un tube cylindrique de cuivre de 20 centim. de longueur et de $4^c.5$ de diamètre, G, H, armé d'un orifice *oo'* monté à vis, afin qu'on pût le changer à volonté. Le diamètre de la douille étant un peu plus grand que celui du tube, on enveloppait d'un large ruban de fil, enroulé plusieurs fois sur lui-même, celle des extrémités du tube qui devait être introduite dans la douille, et cette disposition, en même temps qu'elle s'opposait à tout suintement du liquide, permettait de donner au tube une direction soit exactement horizontale, soit légèrement oblique dans des sens divers. Ces deux réservoirs étant amenés dans une direction telle que les tubes, dont nous venons de parler, eussent leur axe compris dans le même plan vertical, et fussent légèrement inclinés de bas en haut, afin que les veines qui en sortaient pussent se rencontrer dans une position où elles eussent pour tangente une même droite horizontale comprise dans le plan vertical qui contenait les axes des veines, on débouchait les orifices, et par de légers mouvemens imprimés aux tubes, on faisait en sorte que la nappe *cd* qui se formait fût dans un plan vertical, et, de plus, qu'elle fût normale à la tangente commune aux deux jets.

Le tableau suivant contient trois séries d'expériences faites avec des orifices de 3, 4 et 6 millim., adaptés successivement à l'appareil que nous venons de décrire. La distance qui séparait les orifices était de 3 centimètres.

PRESSIONS.	ORIFICES DE 3mm DE DIAMÈTRE.		ORIFICES DE 4mm DE DIAMÈTRE.		ORIFICES DE 6mm DE DIAMÈTRE.	
	Diamètres des nappes.	Diamètres calculés.	Diamètres des nappes.	Diamètres calculés.	Diamètres des nappes.	Diamètres calculés.
130c	37c	commencem. d'auréole.	40c	Commencement d'auréole.	57c	Commencement d'auréole.
125	37		41		57	
120	38	44,4	42		57	
115	38	42,5	43		58	
110	38	40,7	43		58	
105	38	38,8	44		59	
100	36	37	44		59	
95	35	35,1	45		61	
90	33	33,3	45		63	
85	32	31,4	47	57,4	64	
80	30	29,6	47	54	65	
75	28	27,7	47	50,6	65	
70	27	25,9	45	47,2	67	
65	25'	24	41	43,9	69	97,5
60	22	22,2	39	40	70	90
55	21	20,3	34	37,1	69	82,5
50	19	18,5	33	33,7	66	75
45	17,5	16,5	30	30,4	59	67,5
40	15	14,8	26	27	55	60
35	13,5	13	23	23,6	50	52,5
30	11	11,1	20	20,2	45	45
25	9,5	9,2	16,5	16,9	36	37,5
20	7,5	7,4	13,5	13,5	30	30
15	5,5	5,5				
10	3,7	3,7				

De la comparaison des expériences relatées dans ce tableau on peut tirer les conséquences suivantes :

Premièrement. Le diamètre de la nappe unie est sensiblement proportionnel à la simple pression, comme on le voit en comparant les nombres de la seconde colonne de chaque série à ceux de la troisième, qui ont été calculés dans l'hypothèse où cette loi serait exacte, et en partant de la pression la plus faible.

Deuxièmement. Les diamètres des nappes sont proportionnels aux aires des orifices, au moins pour les plus faibles pressions. Ainsi, par exemple, sous une pression de 20 centim., le diamètre de la nappe, pour des orifices de 3 millim., n'est que le quart de celui qu'il acquiert pour des orifices de 6 millim. Le même rapport s'observe encore pour la pression de 35 cent., et ce n'est qu'au-dessus de ce point que la différence entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul commence à se faire sentir.

Troisièmement. Lorque les nappes atteignent leur diamètre maximum, les pressions sont en raison inverse du diamètre des orifices. Ainsi, avec un orifice de 6 millimètres, la nappe atteint son maximum pour une pression de 55 à 65 cent., tandis que, pour un orifice de 3 millim., elle l'atteint seulement pour une pression de 105 à 120 centimètres.

Il eût été important de rechercher suivant quelle loi le diamètre de la nappe décroît, lorsque la pression est plus forte que celle qui convient pour qu'elle atteigne son diamètre maximum, mais le défaut d'appareil convenable nous a empêché de nous livrer à cette recherche.

Pressions entretenues constantes dans les deux vases. Lorsque les deux vases se vident librement, comme nous l'avons supposé jusqu'ici, et que les orifices sont séparés par un intervalle qui excède le quadruple de leur propre diamètre, les deux vases se vident sensiblement dans le même temps que si les veines ne se rencontraient pas. Si l'on suppose maintenant que la pression soit entretenue constante dans les deux réservoirs, et qu'elle y soit exactement la même, il y aura, comme dans le cas

de l'écoulement libre, production d'une nappe plane entre les deux orifices, et la dépense sera égale à la somme des quantités de liquide qui peuvent être versées par les deux orifices sous la pression dont il s'agit.

Pression entretenue constante d'un seul côté. Mais si l'une des pressions est seule entretenue constante, alors les phénomènes se présentent sous un autre aspect. A l'instant où l'écoulement s'établit, il se forme d'abord, entre les deux orifices, une nappe plane, comme dans les expériences précédentes ; mais cette nappe est de suite poussée contre l'orifice du vase dont le niveau n'est pas entretenu constant ; elle s'applique contre la paroi dans laquelle il est percé, et elle revêt tous les caractères propres aux nappes qui résultent du choc d'une veine contre un plan circulaire. Ainsi elle est conique et entourée d'une auréole, quand la pression est très forte ; courbe, unie ouverte, pour une moindre pression ; unie fermée pour des pressions très faibles. Si l'on examine alors le niveau du vase, qui ne reçoit point de liquide, on voit qu'il est le même que celui du vase dont le niveau est invariable ; par conséquent il est lui-même constant. Il faut donc conclure de là que, quand l'un des vases est maintenu à un niveau invariable, l'autre cesse de dépenser ; et que, par suite, la dépense n'est alors que la moitié de ce qu'elle est quand les deux vases sont en même temps entretenus à un niveau constant.

Cette expérience présente ceci de remarquable, qu'une colonne de liquide en repos y fait équilibre à une colonne en mouvement, dont le diamètre à raison de la contraction diffère peu du sien propre, ce qui semblerait indiquer que la pression qu'une veine peut exer-

cer sur un plan normal à son axe, et de même diamètre que l'orifice qui la lance elle-même, est justement égale à la pression statique. Pour vérifier jusqu'à quel point cette induction pouvait être fondée, on a adapté, à l'extrémité de l'un des bras du fléau d'une balance, un petit anneau *a*, fig. 3, auquel on a fixé trois cordons *b*, *b'*, *b''*, supportant un système composé de trois petites tiges horizontales *c*, *c'*, *c''*, réunies à un cylindre vertical de laiton *d*, de 6 millim. de diamètre, dont l'extrémité supérieure *e*, plane et horizontale, correspondait à l'ouverture de l'anneau placé à l'extrémité du bras du fléau, et dont l'extrémité inférieure portait un contre-poids P. Ce système étant équilibré par des poids posés sur le plateau M, on plaçait la balance au-dessous d'un réservoir dont le fond était armé d'un orifice de 6 millim. de diamètre, et l'on faisait en sorte que la veine, qui tombait verticalement, traversât l'anneau *a* sans en toucher le bord, et que son axe fût compris exactement dans la même verticale que celui du cylindre *d*. La longueur des deux bras du fléau ayant été rendue inégale par l'addition de l'anneau *a*, il est entendu que, dans toutes les opérations, on a fait usage de la méthode des doubles pesées.

En opérant de cette manière, et pour une charge de 50 centim., la distance entre l'orifice et le plan choqué étant de $6^{c}.5$, la pression exercée sur le plan *e* était de $12^{gr}.2$. Or, en tenant compte de la contraction de la veine dont le diamètre, à la hauteur du plan choqué, était à très peu près de $4^{mm}.9$, on trouve qu'une colonne d'eau de ce diamètre, et de 565 millim. de hauteur, c'est-à-dire égale à la hauteur verticale du liquide dans le réservoir, augmentée de 65 millim., hauteur de la veine

libre, est environ de $10^{gr}.6$; de sorte que la pression exercée par la veine sur un plan de 6 millim. de diamètre est plus forte que la simple pression statique.

Le diamètre du plan choqué ayant ensuite été amené à celui de la veine au point de contact, c'est-à-dire à $4^{mm}.9$, la pression s'est trouvée réduite à 10 gram., poids un peu moindre que celui d'une colonne d'eau de $4^{mm}.9$ de diamètre et de 565 millim. de hauteur; ce poids, comme nous venons de le dire, étant de $10^{gr}.6$. Mais la différence étant peu considérable, on peut admettre que la pression exercée par une veine, sur un plan normal à son axe, et ayant le même diamètre qu'elle-même, est égale à la simple pression statique, et que, dans tous les cas, elle ne la surpasse pas.

Ainsi, lorsque l'un des vases est entretenu à un niveau constant, si le niveau de l'autre vase reste également invariable, il faut, puisque la veine a un diamètre plus petit que celui de l'orifice qu'elle va choquer, que, par quelques particularités dépendant du mode de rencontre des deux colonnes, les pressions qu'elles exercent soient ramenées à l'égalité. Nous verrons plus loin qu'en effet la surface de rencontre est une surface courbe dont la concavité est tournée du côté de la veine, et que, par cette seule raison, la pression qu'elle exerce devient plus forte que si elle agissait sur un plan.

De ce que le vase, qui n'est pas entretenu à un niveau constant, dans ces expériences, ne dépense rien, et de ce que la colonne qui presse à l'orifice dont il est armé, reste tout-à-fait immobile, l'on peut tirer cette conséquence que, si l'on versait dans ce vase un liquide d'une densité différente de celle du liquide qui est contenu

dans l'autre vase, l'équilibre ne pourrait s'établir que dans le cas où les hauteurs des colonnes seraient en raison inverse des densités, exactement comme si les vases communiquaient entre eux par un canal. L'expérience confirme parfaitement cette induction, ainsi qu'on peut le vérifier avec un vase tel que AB, fig. 4, rempli d'eau et entretenu à un niveau constant, en face duquel on place un tube recourbé C, D, E, dont la partie CD, qui est en cuivre, porte un orifice en *o'*, et dont la partie DE est un simple tube de verre de deux ou trois centimètres de diamètre, qu'on remplit d'alcool ou d'huile. Quand l'écoulement est établi, le jet lancé par le vase AB forme une nappe contre l'orifice du tube recourbé CDE, et le niveau, dans ce tube, se tient toujours au-dessus de celui du vase AB, d'une quantité telle que les hauteurs des colonnes se trouvent en raison inverse des densités des liquides.

Non-seulement cette loi est vraie dans cette circonstance, mais elle l'est encore lorsque les vases étant de même diamètre, ils se vident librement. Ainsi, si les hauteurs des colonnes sont d'abord établies en raison inverse des densités, il se forme, à la rencontre des jets, une nappe circulaire et plane, comme si les deux colonnes étaient formées par le même liquide.

L'on conçoit, en effet, que cela doit être ainsi, car le produit de la densité par le carré de la vitesse est alors le même de part et d'autre.

Influence des vibrations sonores sur l'état des nappes qui résultent du choc direct de deux veines de même diamètre. L'état des veines qui tombent librement étant modifié d'une manière très prononcée par l'action

d'ondes sonores de même période que les pulsations qui ont lieu à l'orifice par lequel s'écoule le liquide, on pouvait soupçonner que, dans les mêmes circonstances, l'état des nappes qui résultent du choc direct de deux veines de même diamètre, subirait aussi des changemens susceptibles d'être facilement appréciés. En effet, si l'on détermine d'abord, par les procédés que nous avons indiqués dans notre Mémoire sur la constitution des veines, le nombre des pulsations qui ont lieu à l'orifice de l'un des vases, et qu'on produise ensuite avec un instrument à cordes, dans le voisinage du double appareil qui engendre la nappe, un son dont le nombre des vibrations soit le même que celui des pulsations qui ont lieu à chaque orifice, aussitôt la nappe diminue de diamètre, et si elle est unie, mais produite sous une pression peu éloignée de celle où l'auréole pourrait exister, elle s'entoure aussitôt d'une auréole très régulière.

Cet effet est encore plus marqué si l'on amène au contact de l'un des réservoirs un diapason à l'unisson avec les pulsations qui ont lieu à l'orifice, et, dans ce cas, le diamètre de la nappe peut se réduire de plus de moitié, surtout si l'on établit, entre les deux réservoirs, une communication directe au moyen d'une tige de bois, remplissant le rôle de l'âme des instrumens à cordes et à archet, afin que les vibrations communiquées à l'un des vases, par le contact du diapason, se propagent directement à l'autre. L'auréole reparaît aussi, dans cette circonstance, même quand la pression est beaucoup plus faible que celle où elle pourrait naturellement se montrer, et les stries circulaires qui la composent sont d'une régularité étonnante.

L'on peut donc conclure de là que lorsque deux veines viennent à se choquer directement, leur constitution n'est point altérée, au moins dans ce qu'elle a de plus général, puisque, malgré leur épanouissement, elles peuvent être modifiées par les vibrations sonores, exactement de la même manière que quand elles sont libres.

§ II. *Orifices égaux. Vases inégaux.*

L'écoulement étant libre de part et d'autre, et les orifices ayant toujours des diamètres égaux, les conditions de l'écoulement sont modifiées par l'inégalité du diamètre des vases, d'une manière analogue à ce qui arrive lorsque, les vases étant égaux, l'un des deux est seul entretenu à un niveau constant. Ainsi les deux vases restent au même niveau, quel que soit le rapport de leurs diamètres, et la nappe s'applique contre l'orifice du vase dont la capacité est la plus petite : par conséquent ce dernier vase doit se vider dans le temps qui convient au plus grand.

Lorsque les pressions sont rigoureusement égales, à l'instant où l'écoulement commence, cette égalité subsiste ensuite pendant toute la durée de l'écoulement; mais il n'en est plus de même lorsqu'il existe d'abord entre les deux niveaux une différence, même très légère : alors il est facile de voir que le plus petit vase se vide avec une vitesse périodiquement variable, son niveau s'abaissant brusquement, puis restant ensuite stationnaire, ou même se relevant un peu au-dessus du point où il était d'abord descendu. Ces alternatives sont d'autant plus marquées que la différence initiale de niveau

est plus grande, et elles influent sur la nappe au point d'en changer la forme et d'en modifier les dimensions. Ainsi pour des pressions de 53c.7, avec des vases cylindriques dont l'un avait 21c.6 de diamètre, et l'autre 10c.8, il se formait, contre l'orifice de ce dernier vase, une nappe adhérente, qui passait périodiquement par les deux états *aa'*, *bb'*, fig. 5, ce dernier état correspondant à la moindre vitesse de l'écoulement du vase CD.

Le nombre de ces oscillations, dans un temps donné, est en général d'autant moindre que la différence entre les diamètres des vases est plus petite. Dans le cas particulier que nous venons de citer, leur durée était d'environ 4″. En substituant au vase CD un simple tube de 22 millim. de diamètre, leur durée se réduisait à 1″.5 environ.

Ces oscillations peuvent encore se produire, même lorsque les diamètres des vases sont égaux, pourvu que l'une des deux pressions soit originairement plus forte que l'autre ; mais alors elles se transmettent d'un vase à l'autre, et la nappe va s'appliquer périodiquement contre le plan de chaque orifice, ce qui ramène bientôt l'égalité de pression, attendu que l'orifice contre lequel la nappe est venu s'appliquer, et où la pression était plus faible, dépense alors moins que l'autre ou même reçoit une certaine quantité de liquide.

Écoulement entretenu constant de part et d'autre. Comme il était facile de le prévoir, l'influence de l'inégalité du diamètre des vases disparaît entièrement à l'instant où la pression est entretenue constante dans les deux vases : aussi, dans ce cas, la nappe plane, normale à la tangente aux deux jets, reparaît avec toutes les par-

ticularités que nous avons décrites dans le paragraphe précédent; et la dépense est égale à la somme des quantités de liquide qui peuvent être versées par les deux orifices sous la pression dont il s'agit.

Écoulement entretenu constant d'un seul côté. Quand le niveau de l'un des vases est seul entretenu constant, tout se passe comme dans le cas où ils sont de même diamètre, et que l'un des deux est aussi maintenu à un niveau invariable, c'est-à-dire que la nappe se porte contre l'orifice de celui des deux qui ne reçoit pas de liquide, et que la dépense se réduit à celle du vase dont le niveau est, au contraire, maintenu au même point. Ce résultat pouvait être facilement prévu, puisque la capacité du vase, dont le niveau est constant, est comme infiniment grande par rapport à celle de l'autre vase.

Les phénomènes se passent exactement de la même manière lorsque la veine, au lieu d'être lancée horizontalement, est lancée verticalement de haut en bas. Ainsi, si l'on dispose au-dessous de l'orifice d'un vase AB, fig. 6, dont le niveau n est invariable, un tube recourbé deux fois à angle droit $c\ d\ f$, armé d'un orifice o' égal à o, le niveau en n' est le même que celui du grand vase, tant que la distance entre o et o' n'est que de quelques centimètres. Mais le niveau en n' baisse graduellement à mesure que la distance entre les orifices devient plus grande. Pour une pression de 65 cent., avec des orifices de 6 millim., le niveau du tube latéral $c\ d\ f$ s'abaissait environ de 3 cent. au-dessous de celui du vase AB, lorsque l'orifice o' était à 65 cent. au-dessous de o, c'est-à-dire, à quelques centimètres au-dessus du point où les

renflemens annulaires commençaient à devenir visibles à l'œil nu.

Tandis que l'appareil était placé dans ces conditions, si l'on produisait, avec un instrument à cordes, un son dont le nombre des vibrations fût le même que celui des pulsations qui avaient lieu à l'orifice, aussitôt la longueur de la partie continue de la veine venant à diminuer, l'orifice *o'* ne se trouvait plus frappé que par les renflemens annulaires de la veine, dont l'arrivée périodique contre la platine porte-orifice, donnait naissance à un son fort et soutenu, et le niveau du tube latéral s'abaissait jusqu'à ne plus correspondre qu'au tiers inférieur de la distance verticale qui existait entre l'orifice *o'* et le niveau *n* du vase AB, fig. 7. Il suffisait même, pour que la partie continue de la veine se raccourcît beaucoup, que le réservoir AB se trouvât en contact avec un corps susceptible d'entrer facilement en vibration. Par exemple, lorsqu'on posait une basse contre le réservoir, quoiqu'on ne la fît pas résonner, aussitôt la partie continue de la veine diminuait de longueur, et les chocs périodiques des renflemens contre le plan dans lequel l'orifice *o'* était pratiqué, donnaient naissance à un son, et en même temps le niveau du liquide, dans le tube latéral *c d f*, s'abaissait jusqu'à ce que la pression y fût réduite environ à la moitié de ce qu'elle était d'abord. Ce phénomène singulier est une nouvelle preuve que la vitesse du liquide, qui s'écoule par un orifice en mince paroi, est périodiquement variable. Car en mettant le réservoir en contact avec la caisse d'un instrument de musique, si la veine devient susceptible, par son choc, de rendre un son intense, c'est qu'elle se

trouve dans des conditions analogues à celles d'un corps sonore, d'un diapason, par exemple, qui serait amené au contact de ce même instrument.

§ III. *Orifices inégaux. Vases égaux.*

Écoulement libre. Les phénomènes qui se produisent à l'occasion du choc direct de deux veines de diamètres inégaux, étant beaucoup plus compliqués que ceux qui résultent du choc de deux veines de mêmes diamètres; il faut, pour les considérer d'abord dans leur plus grande simplicité, avoir un moyen de s'assurer que les deux colonnes liquides sont exactement de même hauteur pendant toute la durée de l'écoulement. Pour cela on peut établir entre elles une communication directe, soit au moyen d'un tube, soit au moyen d'un syphon d'un grand diamètre, soit enfin en adaptant les orifices à deux tubes recourbés communiquant au même vase.

En faisant usage de l'une de ces dispositions, les diamètres des orifices ne différant pas plus que du simple au triple, il se forme une nappe conique dont le sommet est situé au point de rencontre des deux jets, au milieu de l'intervalle qui sépare les orifices, et dont la concavité est tournée du côté du jet du moindre diamètre. Lorsque la pression est suffisamment grande, eu égard au diamètre des orifices, cette nappe se termine par une partie auréolée, et, de même que les nappes auréolées formées à l'occasion du choc d'une veine contre un plan circulaire, elle est dans un état vibratoire permanent, facile à reconnaître, même à l'œil simple, et qui donne naissance à un son sourd et grave. Lorsque la pression

diminue, cette auréole s'efface peu à peu, le diamètre de la base de la nappe devient plus grand, et, après avoir atteint une certaine limite, il commence à décroître. La pression continuant toujours à diminuer, la nappe se ferme, en affectant une forme qui se rapproche, en général, de celle d'un ellipsoïde allongé dont le grand axe est presque horizontal. Les numéros 1, 2 et 3 de la fig. 8 donnent une idée de la forme des nappes qu'on obtient lors du choc de deux veines dont les diamètres diffèrent du simple au double. On suppose que la pression allait en décroissant du n° 1 au n° 3.

Il serait fort difficile de déterminer, par l'expérience, les rapports de dimensions et de forme qui doivent exister entre les nappes produites de cette manière, sous des pressions différentes, et par des orifices de divers diamètres. En effet, quand ces nappes commencent à se fermer, il se produit, dans la direction de leurs méridiens, des plis souvent profonds, qui se réunissent par leurs faces adjacentes, et qui par là amènent une diminution dans le volume même des nappes. D'ailleurs, quand les orifices sont entre eux dans un rapport plus petit que celui d'un à trois, quand ils sont, par exemple, dans celui d'un à quatre, la nappe faisant un angle très petit avec le jet du moindre diamètre, elle se replie sur lui, l'enveloppe et disparaît bientôt après sa formation.

Nous nous bornerons donc à dire qu'en général les dimensions des nappes faites à l'occasion du choc de deux veines de diamètres différens, sont d'autant moindres que les pressions sont plus faibles, que les orifices sont eux-mêmes plus petits, en supposant, bien entendu, que le rapport de leurs diamètres reste constant.

Des phénomènes analogues à ceux que nous venons de décrire s'observent lorsqu'un jet lancé par un orifice circulaire tombe sur le sommet d'un disque conique dont l'axe coïncide avec le sien propre. Les nappes qui se produisent, dans les deux cas, ont beaucoup d'analogie, soit pour la forme, soit pour l'aspect qu'elles présentent. Si l'ouverture du cône est très grande, les phénomènes sont analogues à ceux qui résultent de la rencontre de deux veines dont les diamètres sont peu éloignés d'être égaux. Si, au contraire, l'ouverture du cône est très petite, ils reviennent au cas où les diamètres des jets sont très différens, c'est-à-dire que la nappe ne peut plus se produire et que le jet s'applique contre la tige qui supporte le cône.

Les numéros 1, 2, 3, 4 et 5 de la fig. 9, représentent les nappes obtenues à la température de zéro, pour une pression de $488^{c}.5$, avec un orifice de 6 millim., d'abord pour un disque plan, qui avait 27 millim. de diamètre, ensuite pour quatre autres disques, mais coniques, dont le premier avait 135° d'ouverture, le second 90°, le troisième 45°, et le quatrième seulement 22°.5. Les arêtes de ces petits cônes étaient de même longueur et égales au rayon du disque plan, c'est-à-dire à $13^{mm}.5$.

Comme on le voit (n° 4), pour le cône de 45° d'ouverture, les filets liquides commencent déjà à converger les uns vers les autres; et, avec celui de 22°5 d'ouverture (n° 5), ils s'appliquent contre la tige-support, et il ne peut plus se produire de nappe.

Avec ces divers disques, lorsqu'on cherchait, en diminuant la pression, à obtenir la nappe unie ouverte, du plus grand diamètre, on n'y pouvait réussir que pour

le disque plan (n° 1, fig. 10), et pour le disque conique de 135° d'ouverture (n° 2, même figure). Pour celui de 90°, la nappe conservait son auréole à toutes les pressions (n° 3). Quant à la nappe unie fermée, quoique se présentant sous une forme particulière, et presque ellipsoïde, elle était encore possible pour le disque de 135° (n° 2, fig. 11); mais, avec le disque de 90° (n° 3, fig. 11), elle se terminait déjà par une partie auréolée.

Ces dernières nappes présentent ceci de remarquable que, de même que celles qui sont produites à l'occasion du choc de deux veines de diamètres différens, elles se plissent à leur partie inférieure, puis diminuent de volume, quoique la pression reste constante : ce qui dépend évidemment de ce que les surfaces adjacentes des plis venant à se réunir les uns aux autres, leur adhésion constitue une résistance que la direction divergente des filets liquides ne peut pas surmonter. Toutefois il arrive souvent qu'après avoir beaucoup diminué de volume, la nappe reprend tout-à-coup ses premières dimensions, puis diminue de nouveau, et ces alternatives se répètent ainsi tant que dure l'écoulement.

Cette diminution spontanée des dimensions des nappes est donc un obstacle qui s'oppose à ce qu'on puisse déterminer exactement ces mêmes dimensions dans le cas du choc de deux veines de diamètres différens, lancées horizontalement sous des charges plus ou moins fortes. Mais cette difficulté disparaît en partie lorsque les pressions restant invariables, quoique toujours égales, on se borne à faire varier les diamètres des orifices. Alors la nappe, qui est plane et libre quand les orifices sont égaux, revêt la forme d'un cône très ouvert, aussitôt

que l'un des orifices est plus petit que l'autre, et sa concavité se tourne du côté du jet du moindre diamètre. La différence des diamètres des veines allant toujours en augmentant, la nappe finit par se fermer, en devenant ovoïde, et, après avoir diminué insensiblement de volume, elle disparaît tout d'un coup, en s'appliquant sur le jet du moindre diamètre, lorsque l'angle compris entre ses arêtes méridiennes et le jet du plus petit diamètre dépasse une certaine limite qui paraît être de 30°.

Par exemple, deux vases de 75 cent. de hauteur et de 50 cent. de diamètre, communiquant entre eux par un syphon de 54 millim. de diamètre, et l'un des deux recevant d'un réservoir la quantité de liquide nécessaire pour que le niveau des deux vases restât invariable à 64 cent., on a armé les tubes A et B d'orifices de 6 millim., alors il s'est formé une nappe plane et libre de 68 cent. de diamètre (n° 1, fig. 12); l'un de ces orifices ayant ensuite été remplacé par un autre de $4^{mm}.5$, la nappe est devenue conique, ses arêtes faisant un angle de 75° avec le jet du moindre diamètre (n° 2, même figure). Cet angle est devenu de 45° pour un orifice de 3 millim. (n° 3); de 40° pour un orifice de $2^{mm}.5$ (n° 4); de 30° pour un orifice de 2 millim. (n° 5); et la nappe libre n'a pas pu se produire lorsqu'un orifice de $1^{mm}.5$ a été opposé à celui de 6 millim. Dans ce dernier cas, le plus gros jet venait frapper contre le plan de l'orifice du moindre diamètre, et y formait une nappe adhérente, comme il l'eût fait sur un disque normal à sa direction (n° 6).

Dans le cas de l'égalité des orifices, lorsque les deux

veines sont exactement dans le même plan, et qu'elles sont tangentes à une même droite horizontale, la nappe se place toujours à ce point de tangence, et, comme conséquence de ce qu'elle est libre, la dépense est égale à la somme des quantités de liquide versées par les deux orifices. Mais, dans le cas de l'inégalité des orifices, il peut arriver que la nappe vienne s'appliquer contre le plan de l'orifice du moindre diamètre, et que l'adhérence qui se manifeste entre elle et ce plan suffise pour l'y maintenir appliquée. Alors, si la différence des diamètres est peu considérable, le plus petit jet repousse le plus gros, et fait effort pour éloigner la nappe, dont le centre, en effet, se sépare un peu de l'orifice. Dans ce cas la dépense est encore sensiblement égale à la somme des dépenses particulières à chaque orifice. Lorsque l'inégalité des diamètres devient plus considérable, il n'en est plus de même; non-seulement alors la partie centrale de la nappe ne se sépare plus du plan de l'orifice, mais, de plus, la dépense est moindre que la somme des dépenses particulières, et d'une quantité qui devient d'autant plus grande que l'inégalité des orifices est elle-même plus forte. Il paraît que le liquide qui sort du plus petit orifice se trouvant comprimé, après son épanouissement, par la nappe que forme le plus gros jet, perd une partie assez considérable de sa vitesse, et que, par suite, la vitesse même de l'écoulement à cet orifice se trouve retardée.

Le sommet des nappes qui résultent du choc de deux veines, dont les diamètres ne diffèrent pas plus que du simple au triple, pouvant toujours occuper, lorsque les pressions sont rigoureusement égales, le milieu de l'in-

tervalle qui sépare les deux orifices, il suit de là que la vitesse d'une veine d'un petit diamètre est égale à celle de la partie centrale d'une veine d'un diamètre plus considérable, et probablement que la vitesse de toutes les molécules qui composent chaque tranche normale à l'axe d'une veine est rigoureusement la même. En effet, si l'on fait en sorte que les axes des deux jets, quoique contenus dans le même plan vertical, ne se correspondent pas exactement, que l'axe du plus petit, par exemple, soit un peu au-dessus de celui du plus gros, le sommet de la nappe n'en reste pas moins au milieu de l'intervalle qui sépare les deux orifices ; ce qui prouve que la vitesse de la partie extérieure du jet du plus grand diamètre est égale à celle de sa partie centrale ; car, sans cela, la nappe prendrait de suite un mouvement de translation, dans le sens de la plus grande vitesse, comme elle le fait toutes les fois qu'il existe, entre les niveaux des deux vases, une différence de hauteur, même excessivement legère et inappréciable à nos sens. Mais, bien loin de là, la nappe reste immobile, même quand le jet du moindre diamètre ne fait qu'effleurer celui du plus grand. Dans ces diverses positions des deux jets, la nappe subit des changemens de forme dont les numéros 1, 2, 3 et 4 de la fig. 13 peuvent donner, sans autre explication, une idée suffisamment exacte.

Pression entretenue constante dans un seul vase. Ici il y a deux cas à considérer, selon que la pression est entretenue constante du côté du vase qui porte le plus grand orifice, ou du côté de celui qui est armé du plus petit. Dans le premier cas, l'influence de l'inégalité des diamètres disparaît entièrement, c'est-à-dire, que le jet

du plus grand diamètre se porte contre le plan de l'orifice du vase qui n'est pas entretenu à un niveau invariable, et y forme une nappe adhérente dont les dimensions ne varient pas. Le niveau, en conséquence, reste le même dans les deux vases, et celui qui est armé du plus petit orifice ne dépense rien ; de sorte que la quantité de liquide, versée dans un temps donné, n'est que celle qui convient à l'orifice du plus grand diamètre, pour la pression dont il s'agit.

Dans le deuxième cas, quand c'est le vase qui porte le plus petit orifice qui est le seul entretenu à un niveau constant, le phénomène devient beaucoup plus compliqué, attendu qu'il se trouve modifié par le rapport qui existe entre les diamètres des orifices, et, dans certains cas, par la distance qui sépare les orifices.

Lorsque les aires des orifices ne diffèrent pas plus que du simple au triple, ou, à la rigueur, plus que du simple au quadruple, le jet lancé par le vase qui est entretenu à un niveau constant va frapper contre l'orifice de l'autre vase, et forme, sur le plan circulaire dans lequel il est percé, une nappe qui, quand la différence entre les diamètres des orifices est encore légère, reste adhérente à ce plan (n° 1, fig. 14) ; mais qui, lorsque cette différence augmente, se sépare du plan et affecte la forme d'un cône très ouvert (n° 2), qui se ferme ensuite graduellement (n° 3), et dont le sommet, dans tous les cas, est adhérent à l'orifice qui est frappé par la veine. Lorsque les choses se passent ainsi, le niveau des deux vases reste exactement le même, de sorte que la pression de la veine lancée par le vase entretenu à un niveau invariable, fait équilibre à une colonne liquide en repos, dont

la base peut avoir une aire triple et même quadruple de la sienne. En effet, dans l'une des expériences que j'ai faites, l'un des orifices ayant 6 millim. de diamètre, l'autre avait $10^{mm}.7$, c'est-à-dire que les aires étaient dans le rapport de 1 à 3.1 ; et cependant l'expérience réussissait très bien. Mais, pour des orifices dont les aires étaient dans le rapport de 1 à 4, l'équilibre ne pouvait, pour ainsi dire, plus s'établir ; cependant, à deux reprises différentes, il a été possible avec des orifices de 3 et de 6 millim., sous une pression de 64 cent. Dans ce cas l'angle que les filets méridiens de la nappe faisaient avec le jet n'était que de 30° environ (n° 4, fig. 14).

Le niveau des deux vases restant ici exactement le même, quoique l'un des deux fût seul entretenu constant, il est évident que la dépense était bornée à celle de l'orifice qui appartenait à ce dernier vase.

Les modifications que subit la forme de la nappe, à mesure que l'orifice qui est frappé par la veine va en augmentant de diamètre, semblent indiquer que la surface de rencontre des deux colonnes liquides est une surface, plane quand le diamètre de l'orifice choqué est égale à celui de la veine, concave pour tous les cas où ce diamètre est plus grand. Il paraîtrait d'ailleurs que le rayon de courbure de cette surface, dont la concavité serait tournée du côté de la colonne du moindre diamètre, deviendrait d'autant plus petit que la différence entre les diamètres des orifices serait plus grande ; car l'angle que les filets de la nappe forment avec ceux de la veine est d'autant plus aigu, à pression égale, que la différence des diamètres des orifices est plus grande.

Il est donc naturel de penser que c'est à la courbure de la surface de rencontre des deux colonnes qu'il faut attribuer qu'une veine lancée par un orifice plus petit peut faire équilibre à une colonne liquide en repos, dont l'aire est triple et même quadruple. L'exactitude de cette induction peut d'ailleurs être appuyée par des expériences directes, qui ne sont qu'une extension de celles qui ont été faites par Morosi, et dont il résulte que quand les filets liquides, après avoir frappé normalement une surface plane, armée d'un rebord, reviennent sur eux-mêmes, parallèlement à leur première direction, la pression est beaucoup plus forte que quand le plan ne porte point de rebord.

Une balance disposée comme celle qui est représentée fig. 3, offrait un moyen facile pour déterminer avec une exactitude suffisante la pression exercée par une veine sur une surface concave. Il suffisait, en effet, d'adopter en *e* une petite capsule dont la concavité fût un segment de sphère un peu moindre que la moitié de la sphère, afin que les filets liquides ne fussent pas réfléchis suivant des directions tout-à-fait parallèles à celles des arêtes de la veine directe; car, si cela avait eu lieu, d'une part ils seraient retombés dans la capsule, et par là auraient déformé la veine elle-même; et de l'autre ils auraient été frapper l'anneau *a* du fléau; ce qui, dans les deux cas, aurait produit une diminution dans la pression.

Une capsule presque hémisphérique, segment d'une sphère de $9^{mm}.8$ de diamètre, ayant donc été adoptée en *e*, fig. 3, on l'a exposée au choc normal d'une veine lancée verticalement de haut en bas, par un orifice de 6 millim., sous une pression constante de 50 cent., et à

une distance de l'orifice égale à $6^{c}.5$. Le diamètre de la veine, mesuré en ce point, ayant paru être de $4^{mm}.9$, moitié de $9^{mm}.8$, il s'ensuit que l'aire de la section de la veine était le quart de celle de l'un des grands cercles de la sphère sur laquelle la capsule avait été travaillée. La pression, déterminée avec soin, a paru être de 40 gramm., un peu moindre, par conséquent, que le quadruple du poids d'une colonne d'eau de $56^{c}.5$, et de $4^{mm}.9$ de diamètre, ce poids étant de $10^{gr}.6$. L'on conçoit qu'il devait en être ainsi, puisque les filets réfléchis n'étaient pas tout-à-fait parallèles aux arêtes de la veine directe. La fig. 15 représente la nappe qui se formait dans cette circonstance.

On peut donc tirer de là cette conséquence que, dans le cas du choc de deux veines de diamètres inégaux, les phénomènes se passent comme si la surface de rencontre des deux veines était un segment de sphère dont le diamètre serait égal à celui de l'orifice.

On peut observer, en outre, qu'il serait impossible que l'équilibre pût s'établir si la surface de rencontre était plane; car, dans aucun cas, la pression contre une telle surface ne peut aller jusqu'au quadruple de la pression statique, comme le montre le tableau suivant qui indique les pressions produites sur un plan circulaire horizontal par une veine sortant d'un orifice de 6 millimètres, et tombant verticalement sur le centre du plan sous la pression de 50 cent. Ces expériences ont été faites avec une balance disposée comme celle de la fig. 3; ce qui permettait à la veine de s'épanouir en nappe régulière, après avoir dépassé les bords du plan. Comme nous l'avons fait voir dans notre précédent Mémoire,

le choc direct d'une veine, contre un plan très étendu, donnant naissance à une nappe mince d'un diamètre déterminé, à la circonférence de laquelle toute la vitesse que possèdent les filets liquides, se trouve anéantie, fig. 16, il résultait de là que, pour obtenir la plus grande pression qu'une veine pût exercer sur un plan, il suffisait que le diamètre de ce plan fût égal à celui de la nappe mince *a a'*, résultant de l'épanouissement de la veine. Pour le cas d'un orifice de 6 millim. de diamètre, et sous une pression de 50 cent., le plan étant à $6^c.5$ au-dessous de l'orifice, le diamètre de la nappe mince a été trouvé de $11^c.7$; en conséquence le plus grand disque dont nous avons fait usage ne dépassait pas cette dimension.

DIAMÈTRE DU PLAN.	PRESSIONS.
$4^{mm}.9$	10^{gr}
6	12 .2
7	15 .5
8	16
12	21
24	21 .5
48	23
77	24
108	26 .5
117	29 .8

Il résulte de ce tableau que la pression la plus forte qu'une veine puisse exercer, sur un plan horizontal, atteint à peine le triple du poids d'une colonne d'eau dont la hauteur égale la distance qu'il y a depuis ce plan

jusqu'à la surface supérieure du liquide, et dont le diamètre est celui de la partie inférieure de la veine. Et, dans ce cas de l'horizontalité du plan, il faut noter que le poids propre de la nappe vient s'ajouter à la pression de la veine, de sorte que ce poids serait encore en moins si le plan était vertical, ou si, restant horizontal, la veine venait frapper sa face inférieure.

En effet, un réservoir ayant été disposé comme le représente la fig. 17, de manière que le jet fût ascendant, la hauteur *nn* étant égale à 56c.5, la pression exercée sur le plan *a b* de 117 millim. de diamètre, par une veine sortant d'un orifice de 6 millim., n'était plus que de 20 gramm., c'est-à-dire qu'elle était le double de la pression exercée sur un plan circulaire de même diamètre que la veine.

Ainsi, si la surface de rencontre des deux veines, dans le cas des orifices inégaux, était une surface plane, l'équilibre serait impossible, même lorsque les aires des orifices ne diffèrent pas plus que du simple au double. Mais l'équilibre peut encore s'établir, quoique avec difficulté, lorsque les diamètres des orifices sont comme un est à deux, c'est-à-dire lorsque la solidité de la veine, à raison de la contraction, est seulement le sixième de celle de la colonne qui presse à l'orifice du plus grand diamètre. Donc, le phénomène, loin de pouvoir être expliqué dans la supposition où la surface de rencontre serait une surface plane, ne peut plus l'être même en supposant qu'elle est hémisphérique, puisque, dans ce cas, la pression n'est que le quadruple de la pression statique. Il faut donc, pour que l'équilibre puisse avoir lieu, qu'une cause étrangère vienne joindre son action à celle

de la courbure de la surface de rencontre. Cette cause paraît n'être autre chose que la capillarité et l'adhérence qui se manifestent entre le sommet de la nappe et le pourtour de l'orifice ; car l'on remarque qu'une petite zone annulaire liquide joint ce même pourtour au sommet de la nappe.

Pour que ces expériences d'équilibre de deux veines de diamètres inégaux puissent réussir, il est indispensable que l'axe de la veine lancée par le vase, dont le niveau est invariable, passe exactement par le centre de l'orifice choqué ; et il faut, en outre, que les deux masses liquides soient parfaitement calmes. Si ces deux conditions ne sont pas remplies, l'équilibre ne peut pas s'établir ; la nappe, peu après sa formation, se resserre sur elle-même, en s'appliquant sur le jet du moindre diamètre, et le liquide sort par le grand orifice, jusqu'à ce que, par suite de la différence de niveau qui s'établit entre les deux colonnes, la pression exercée par le plus petit jet devenant relativement plus forte, elle l'emporte sur celle du plus gros. Ce dernier jet étant donc repoussé, la nappe conoïde se reforme, mais pour un instant ; car son sommet venant s'appliquer contre le plus grand orifice, elle se ferme une seconde fois, ce qui amène une nouvelle diminution dans la hauteur de la colonne dont le niveau n'est pas entretenu constant. Ces alternatives se reproduisent ensuite périodiquement, avec cette particularité que leur période devient de plus en plus courte, à mesure que le jet du plus grand diamètre perd de sa force, par la diminution de la hauteur de la colonne qui le produit : après un certain temps, la nappe ne fait même plus qu'osciller entre les deux

orifices, sans se fermer tout-à-fait à chaque oscillation; son sommet venant toucher le plus grand orifice, puis s'en écartant d'une quantité qui va toujours en diminuant. En même temps que la nappe exécute un plus grand nombre de ces oscillations, elle diminue de volume, elle se déchire en plusieurs endroits, et même elle finit par disparaître entièrement, lorsque la différence de niveau des deux colonnes a atteint une certaine limite qu'elle ne dépasse plus, et qui varie selon la distance qui sépare les orifices. Lorsque la différence des niveaux est ainsi arrivée à un terme fixe, la nappe conoïdale est remplacée par un grand nombre de gouttelettes qui sont projetées irrégulièrement suivant des directions plus ou moins obliques à celle du jet lancé par le vase dont le niveau est invariable, fig. 18.

Deux vases de 21^{c}.6 de diamètre, dont l'un était armé d'un orifice de 6 millim., et entretenu à une pression constante de 53^{c}.7 ; et dont l'autre, qui avait les mêmes dimensions, portait un orifice de 8^{mm}.7, ayant été disposés de manière que la veine lancée par le premier allât frapper l'orifice du second; la nappe, par suite de quelque agitation, ne s'étant point fixée, la charge est tombée à 40 cent. environ. Un orifice de 9 millim. ayant été substitué à celui de 8^{mm}.7, la hauteur de la colonne s'est réduite à 33 cent., et à 11 cent. pour un orifice de 12 millim. Mais ces hauteurs de colonne pouvaient varier de plusieurs centimètres, et il était rare qu'on les retrouvât exactement les mêmes dans plusieurs expériences successives. Cette irrégularité dépend évidemment de ce que la veine, après avoir frappé contre le liquide qui tend à sortir par le plus grand orifice, se ré-

sout en gouttelettes qui sont lancées dans toutes sortes de directions, par conséquent contre la veine elle-même, qui, par là, se trouve continuellement déformée : aussi observe-t-on que la distance qui sépare les orifices exerce une influence très grande sur la hauteur de la colonne dont le niveau n'est pas invariable. Il faut noter, en outre, que la veine entraîne avec elle une grande quantité de bulles d'air, qui pénètrent dans le tube porte-orifice, et qui, par leur présence, concourent encore à troubler le phénomène.

On voit donc, d'après ce qui précède, que l'équilibre qui peut s'établir entre les deux colonnes liquides, lorsque les orifices sont inégaux, est un équilibre instable, qui ne peut avoir lieu que pour le seul cas où les hauteurs de ces colonnes sont exactement les mêmes ; puisque, aussitôt que la colonne qui est soutenue devient un peu moins élevée, elle décroît de hauteur, par secousses, sans pouvoir jamais revenir au point où elle était d'abord. Toutefois, lorsque la différence de diamètre des orifices est légère, la veine peut pénétrer à travers le plus grand orifice, et alors l'équilibre se rétablit de lui-même sans qu'il soit nécessaire de verser du liquide dans le vase qui n'est pas entretenu constant. Il est à présumer que quand les diamètres des orifices sont très différens, la déformation de la surface de rencontre des deux colonnes, par suite de l'introduction même de la veine, est la véritable cause de l'impossibilité qu'il y a alors que l'équilibre se rétablisse.

Toutes ces expériences, relatives au cas où l'un des vases est entretenu à un niveau constant, ont été répétées, à plusieurs reprises, 1° avec des vases de 21c.6 de

diamètre, sous la pression de $53_c.7$; 2° avec d'autres vases de même diamètre, mais sous la pression de 130 cent.; 3° enfin, sous la pression de 64 cent., avec des vases de 50 cent. de diamètre. Les phénomènes ont présenté les mêmes particularités dans les trois dispositions.

Les diamètres des orifices ne différant pas plus que du simple au double, comme nous l'avons jusqu'ici supposé; l'équilibre, quoique devenant de plus en plus instable, à mesure que la différence des diamètres est plus grande, peut néanmoins s'établir. Mais, au-delà de ce terme, il devient tout-à-fait impossible, et la pression du vase, qui n'est pas entretenu à un niveau invariable, diminue rapidement jusqu'à une certaine limite, où elle se fixe définitivement. En un mot, la marche du phénomène est en général la même que quand la différence des diamètres des orifices étant moins grande, l'un des niveaux tombe au-dessous de l'autre.

La possibilité de l'équilibre entre une veine et une colonne d'un diamètre plus considérable, maintenue à l'orifice même par lequel elle tend à sortir, n'est pas bornée au cas où l'un des vases est entretenu à un niveau invariable; cet équilibre peut encore avoir lieu lorsque l'écoulement est libre de part et d'autre. Une fois établi, il persiste tant que dure l'écoulement; de sorte que les orifices, malgré la différence de leurs diamètres, versent exactement la même quantité de liquide dans le même temps, et que la durée totale de l'écoulement est égale au temps que le vase, qui porte le plus petit orifice, mettrait à se vider s'il était seul. Tout se passe donc alors exactement de la même manière que quand, les orifices étant égaux, les capacités des vases

sont inégales ; car nous avons vu que, dans ce cas, les deux vases se vidaient aussi dans le même temps, dans le temps qui convenait au vase de la plus grande capacité.

Mais, ce qui est remarquable, c'est que, quand l'écoulement est libre de part et d'autre, il faut nécessairement que les molécules qui forment la surface de rencontre des deux colonnes de diamètres inégaux, se renouvellent continuellement; ce qui semblerait devoir être un obstacle à la persistance de l'équilibre. Toutefois il a paru aussi facile à établir que quand la pression est constante du côté du plus petit orifice : ce qui semble indiquer que les molécules parcourent les méridiens de la surface courbe de rencontre, pour aller former la couche extérieure de la nappe ovoïde qui résulte du choc des deux colonnes.

Influence des vibrations sonores sur l'état des nappes qui résultent du choc de deux veines de diamètres inégaux. Nous avons vu, à la fin du premier paragraphe, que, dans le cas de l'égalité des orifices, des ondes sonores de même période que les pulsations qui ont lieu à chacun des orifices, produisent une diminution considérable du diamètre de la nappe plane : il était important d'examiner si, dans le cas de l'inégalité des diamètres des jets, l'état de la nappe conoïde ou ellipsoïde serait modifié par les deux sons à l'unisson avec les pulsations propres à chaque orifice, ou bien s'il le serait seulement par l'un des deux, ou enfin par un son intermédiaire. Malheureusement cette recherche présente de grandes difficultés, provenant de la nature même du phénomène. En effet, lorsqu'une veine tombe libre-

ment, non-seulement son état se trouve modifié par le son à l'unisson avec les pulsations qui ont lieu à l'orifice, mais de plus il l'est encore par les principaux harmoniques de ce même son, ainsi que par sa quinte et son octave graves; enfin le nombre même de ces pulsations peut varier entre de certaines limites assez étendues : il résulte de là que dans le cas des nappes formées par des jets de diamètres différens, il est difficile de prononcer si les modifications qui surviennent dépendent de l'action des vibrations sur un seul orifice, ou sur les deux à la fois. Par exemple, un orifice de 6 millim. étant opposé à un autre de 3 millim., la pression étant de 50 cent., la nappe se recouvrait de rides ou ondulations transversales (fig. 19) lorsqu'on produisait, dans le voisinage de l'appareil, le son *ré*$_3$# à l'unisson avec les pulsations de l'orifice de 3 millim.; et, de plus, elle se divisait en une multitude de petits jets conoïdes et très-déliés, qui se résolvaient en gouttelettes très fines, et qui disparaissaient aussitôt que le son cessait de se faire entendre, la nappe reprenant alors l'aspect de celle qui est représentée n° 3, fig. 12. Mais le son *ré*$_2$#, à l'unisson des pulsations de l'orifice de 6 millim., et octave grave de *ré*$_3$#, produisait exactement le même effet, de sorte qu'il était impossible de déterminer si l'influence s'exerçait sur un seul orifice ou sur les deux à la fois. Pour être éclaircis, ces phénomènes exigeraient donc qu'on en fît l'objet d'une étude spéciale, c'est pourquoi nous nous bornerons pour l'instant à ce que nous venons d'en dire.

§ IV. *Orifices inégaux. Vases inégaux.*

Écoulement libre. — L'orifice le plus grand pouvant être adapté au vase du plus grand diamètre, ou à celui du plus petit diamètre, il y a ici deux cas à considérer.

1er Cas. *Grand orifice adapté au vase du plus grand diamètre.* — D'après tout ce que nous avons vu jusqu'ici, les phénomènes qui peuvent se produire dans cette circonstance sont faciles à prévoir. Il est clair, en effet, qu'ils doivent dépendre de la relation qui existe entre le rapport des diamètres des orifices et celui des diamètres des vases. Ainsi, si ce dernier rapport est plus grand que le premier, si, par exemple, les diamètres des orifices sont entre eux comme un est à deux, et que ceux des vases soient comme un est à huit, le vase du moindre diamètre tendant à se vider plus rapidement que l'autre, l'égalité de niveau subsistera pendant toute la durée de l'écoulement, qui sera toujours la même pour les deux vases, et égale à celle du vase de la plus grande capacité. Le jet du plus grand diamètre ira donc former, à l'orifice du plus petit vase, une nappe qui y restera adhérente, comme dans le cas où les orifices étant égaux, les réservoirs sont seuls inégaux.

Si, au contraire, le rapport des diamètres des réservoirs est plus petit que celui des diamètres des orifices, si, par exemple, les diamètres des réservoirs sont entre eux comme quatre est à trois, et que ceux des orifices soient comme un est à deux, le vase de moindre capacité tendant à se vider en plus de temps que l'autre, la veine

qu'il lance ira frapper contre l'orifice de l'autre vase, où elle formera une nappe conoïde dont le sommet adhérera à ce même orifice; et l'égalité de pression subsistera pendant toute la durée de l'écoulement, durée qui sera égale au temps que le vase du moindre diamètre mettrait à se vider s'il était seul. Mais si les diamètres des orifices sont entre eux dans un rapport encore plus grand, s'ils sont, par exemple, comme un est à cinq ou à six, les diamètres des vases restant toujours dans le même rapport de trois à quatre, alors la pression exercée par le jet du plus petit vase ne pouvant plus faire équilibre à celle de la colonne qui presse à l'orifice du plus grand vase, cette dernière diminue jusqu'à une certaine limite qu'il est impossible d'assigner rigoureusement, à cause de l'irrégularité qui se manifeste alors dans le phénomène, ainsi que nous l'avons vu à la fin du paragraphe précédent.

2e Cas. *Grand orifice adapté au vase du plus petit diamètre.* — Les phénomènes sont ici encore plus simples que dans le cas précédent, attendu que le vase du plus petit diamètre devant toujours avoir une tendance à se vider plus rapidement que l'autre, tout doit se passer, en général, comme quand les vases sont de même diamètre, et que celui qui est armé du plus petit orifice est maintenu à un niveau invariable. La durée totale de l'écoulement sera donc simplement celle du vase de la plus grande capacité, et il y aura production d'une nappe adhérente au plan du plus petit orifice, quand l'inégalité des diamètres des orifices sera peu considérable; nappe qui deviendra libre et conoïdale, si cette inégalité augmente encore; et jusque-là l'égalité du ni-

veau des deux vases subsistera pendant toute la durée de l'écoulement. Enfin, si l'inégalité des diamètres des orifices est encore plus grande, la nappe deviendra oscillante et la charge du vase de moindre capacité diminuera beaucoup plus rapidement que celle de l'autre vase, mais seulement jusqu'à une certaine limite que l'irrégularité des phénomènes empêche de déterminer exactement.

Niveau entretenu constant de part et d'autre. — Il est presqu'inutile de faire observer que quand les niveaux des deux vases sont rendus invariables, et que les pressions sont d'ailleurs rigoureusement égales, l'influence de l'inégalité de diamètre des vases disparaît entièrement. Ainsi le sommet de la nappe conoïdale se place exactement au milieu de l'intervalle qui sépare les deux orifices, et la dépense est égale à la somme des deux quantités de liquide que peuvent verser les orifices sous la charge dont il s'agit.

Niveau entretenu constant d'un seul côté. — Quel que soit celui des deux vases qui soit armé du plus grand orifice, dès que son niveau est invariable, le jet qu'il lance va s'appliquer contre l'orifice du second vase, et y forme une nappe adhérente, de sorte que ce dernier vase, tout en restant au même niveau que le premier, ne dépense plus rien. Au contraire, quel que soit celui des deux vases qui se trouve armé du plus petit orifice, dès que sa pression est rendue constante, tout se passe comme quand les vases sont exactement de même diamètre. Ainsi, dans les deux cas, l'influence de l'inégalité du diamètre des vases disparaît entièrement, le vase

dont le niveau est invariable étant alors comme infiniment grand relativement à l'autre.

IIe Partie. — Pressions inégales.

Dans les divers cas de choc de veine que nous avons considérés jusqu'ici, il était toujours facile, lorsque les pressions étaient rigoureusement égales, de déterminer, soit la durée de la dépense totale, quand l'écoulement avait lieu librement, soit la dépense, dans un temps donné, quand l'un des vases ou tous les deux étaient entretenus constamment à la même pression. Dans le cas, au contraire, où les pressions sont inégales, la détermination de la dépense présente de grandes difficultés provenant de ce que la veine lancée par le vase où la pression est la plus forte peut pénétrer tout entière ou partiellement dans le vase où la pression est la plus faible. Il peut même arriver, lorsque les pressions sont très différentes, qu'aucun écoulement n'ait lieu à l'extérieur, et par conséquent que le liquide du vase où la pression est plus forte passe directement dans celui où elle est plus faible, comme si les deux réservoirs communiquaient entre eux directement par un tube.

Cette pénétration de la veine de l'un des réservoirs à travers l'orifice de l'autre réservoir et l'équilibre qui en est la suite, constituant le phénomène le plus important de tous ceux qui résultent de l'inégalité de pression, nous avons cherché à l'analyser plus particulièrement, 1° dans le cas où les orifices étant égaux, le liquide se partage librement entre les deux vases, dont l'un est d'abord plein et l'autre vide; 2° dans le cas où les ori-

fices étant de même égaux, l'un des vases est d'abord vide et l'autre entretenu à une pression constante.

§ Ier. *Phénomènes qui se produisent lors du partage d'une masse liquide entre deux réservoirs d'égal diamètre, dont l'un est d'abord plein et l'autre vide.*

L'appareil étant en général disposé comme dans toutes les expériences que nous avons décrites jusqu'à présent, et étant armé de deux orifices de même diamètre, distans l'un de l'autre d'environ deux centimètres, à l'instant où l'on ouvre l'orifice du vase qui est plein, la veine qui en sort pénètre à travers l'orifice du vase qui est vide; et comme son propre diamètre, à raison de la contraction, est moindre que celui de cet orifice, elle le franchit sans en toucher le contour. Dans le premier instant, une assez grande quantité d'air est entraînée avec le jet, et, si le tube porte-orifice est en verre, on voit que cet air, dispersé çà et là sous forme de bulles, parcourt dans l'intérieur du tube des routes très compliquées, en revenant plusieurs fois sur lui-même avant d'être poussé définitivement dans le vase où le liquide s'introduit. Néanmoins, malgré cette espèce de tourbillon qui ramène souvent vers l'orifice les molécules qui viennent de le traverser, pas une seule goutte de liquide n'est versée au-dehors, tant que la pression dans le vase qui reçoit n'a pas dépassé le sixième environ de la pression initiale du vase qui lance le jet. On aperçoit seulement autour de l'orifice un petit bourrelet d'où le liquide semble continuellement sur le point de s'échapper.

L'introduction du liquide continuant toujours, il

apparaît autour de l'orifice une nappe mince et circulaire qui repousse à sa circonférence le petit bourrelet dont nous venons de parler, et qui augmentant ensuite insensiblement de diamètre, jusqu'à dépasser le contour du plan dans lequel l'orifice est percé, se transforme en nappe d'abord fermée et à peu près sphérique, ensuite ouverte, mais ayant toujours sa concavité tournée du côté du tube contre lequel frappe le jet. Quand ces derniers phénomènes se montrent, la différence qui existe entre les pressions des deux vases est déjà très petite, et bientôt après le niveau du vase qui reçoit s'élève, en vertu de la vitesse acquise, au-dessus de celui du vase qui lance le jet. Alors la nappe se redresse, devient plane, augmente beaucoup de diamètre, et après s'être séparée du plan de l'orifice contre lequel elle était appliquée, elle se porte vers l'orifice de l'autre vase (où la pression est devenue momentanément plus faible), s'y applique en diminuant beaucoup de diamètre et en redevenant à peu près sphérique; mais bientôt la pression de ce côté reprenant le dessus, la nappe se redresse de nouveau, redevient plane et libre; puis, après avoir fait quelques oscillations en se rapprochant alternativement de chacun des orifices, elle finit par se fixer au milieu de l'intervalle qui les sépare. C'est alors que l'équilibre est parfaitement établi entre les pressions des deux vases, et, à partir de cet instant, il persiste jusqu'à ce que l'écoulement s'arrête.

Tels sont, en général, les phénomènes qu'on observe lorsqu'une masse de liquide se partage entre deux vases dont les orifices sont placés vis-à-vis l'un de l'autre à une petite distance. Mais, ce qui est sans doute fort re-

marquable, c'est que, d'une part, la quantité de liquide qui échappe à l'introduction n'est jamais qu'une petite fraction de la masse totale, et, de l'autre, que le temps nécessaire pour que le partage s'effectue n'est alors que les deux tiers de celui qu'il faut pour ce même partage, lorsque les deux vases communiquent directement entre eux par un tuyau armé d'un diaphragme percé d'un orifice dont le diamètre est égal à celui des orifices que portent les deux vases lorsqu'ils ne communiquent pas entre eux directement.

Ainsi les deux vases de 21 cent. 6 de diamètre et de 113^{c} de hauteur ayant été placés à côté l'un de l'autre sur des supports, de manière qu'il restât entre les orifices, qui avaient 6 millim. de diamètre, un intervalle de 2 cent.; et l'un de ces vases ayant été complètement rempli, tandis que l'autre ne contenait que la quantité d'eau qui pouvait y rester lorsque l'orifice était ouvert, il ne fallait que 4′ 30″ pour que l'équilibre s'établît entre les deux pressions; et le déversement était seulement le vingtième de la hauteur totale de la colonne qui pressait originairement à l'orifice, hauteur qui égalait 107 cent. 5. Mais lorsque le tube porte-orifice du vase d'abord plein d'eau entrait directement dans la douille de l'autre vase (fig. 20), alors le partage ne s'effectuait qu'en 6′ 45″ environ; je dis *environ*, car il est fort difficile de déterminer rigoureusement l'instant précis où le liquide est parfaitement en équilibre dans les deux vases.

A l'aide de ces données, il sera toujours possible de déterminer, au moins approximativement, le temps du partage du liquide entre deux vases de même diamètre,

dont les orifices sont distans l'un de l'autre. En effet, le déversement étant à peu près d'un vingtième de la masse totale du liquide, il s'ensuit qu'à l'instant où l'équilibre est établi, la hauteur de la colonne contenue dans chaque réservoir n'est plus que la moitié moins $\frac{1}{40}$ de ce qu'elle était d'abord. Par conséquent, étant donnés la pression, le diamètre du vase et celui de l'orifice, on pourra en déduire le temps de l'écoulement; ce temps sera évidemment le même que celui du partage.

La durée moins considérable du temps nécessaire pour que l'équilibre s'établisse quand il reste un intervalle entre les orifices des deux vases, conduit à penser que le vase, dans lequel la veine pénètre, ne dépense rien, tant que les pressions ne sont pas arrivées à l'égalité. Mais, par une expérience simple, on peut se convaincre qu'en effet il n'en sort rien de ce qui y est une fois entré. Il suffit, pour cela, d'armer d'abord ce dernier vase d'un tube de verre auquel l'orifice soit adapté, et d'y verser préalablement assez d'eau colorée par l'indigo, pour que le tube horizontal de verre en soit complètement rempli; alors, quand le jet de l'autre vase s'introduit par l'orifice du tube de verre, l'eau bleue est repoussée, et elle ne revient vers l'orifice que quand les pressions sont arrivées à l'égalité.

§ II. *Établissement de l'équilibre entre deux vases de mêmes dimensions, dont l'un est entretenu constamment au même niveau, et dont l'autre est d'abord vide.*

Le phénomène de l'introduction plus rapide du li-

quide, lorsque les vases ne communiquent pas par un tuyau, se présente en général avec les mêmes particularités quand le niveau de l'un des vases est entretenu constamment au même point; seulement la nappe qui se forme à l'instant où les pressions deviennent égales n'est jamais libre et plane, elle reste courbe et adhérente à l'orifice du vase qui reçoit la veine. Le temps nécessaire pour que les vases arrivent à l'égalité de pression, dans le cas où les orifices sont distans l'un de l'autre, est encore ici les deux tiers de celui qu'il faut pour que cette égalité s'établisse quand les vases communiquent directement.

L'un des vases cylindriques dont nous avons tout-à-l'heure rappelé les dimensions, ayant été mis en communication avec un réservoir destiné à en entretenir le niveau constant, et l'autre vase cylindrique contenant préalablement de l'eau jusqu'à fleur de l'orifice, il a fallu, lorsqu'un intervalle de 2 centim. séparait les orifices (qui avaient toujours 6 millim. de diamètre), neuf minutes pour que la pression du vase qui était d'abord vide devînt égale à celle du vase dont la pression était constante. Le déversement était alors égal au quart de la hauteur totale de la colonne qui pressait à l'orifice, hauteur qui était de 107 cent. 5.

Le tube du vase dont la pression était constante ayant ensuite été introduit directement dans la douille de celui qui était d'abord vide, il a fallu 13′ 30″ pour que l'équilibre s'établît, c'est-à-dire un temps qui était au premier dans le rapport de 3 à 2. Ce temps a paru d'ailleurs égal à celui qui était nécessaire pour que ce même vase se vidât librement par le même orifice. Cette éga-

lité de temps s'expliquerait facilement s'il était établi que la contraction de la veine a lieu dans l'eau comme dans l'air, et, de plus, qu'elle est exactement la même dans ces deux milieux; puisque, dans le cas où les vases communiquent directement entre eux, il semble naturel d'admettre que la vitesse de l'écoulement est à chaque instant déterminé par la différence des hauteurs des deux colonnes liquides. Ce résultat semble donc indiquer qu'en effet la contraction est la même dans l'eau que dans l'air.

Au premier abord, il semblerait que le temps nécessaire pour que l'équilibre s'établît devrait être le même quand les orifices sont à distance et quand les vases communiquent directement, et que, de plus, la quantité de liquide versée au-dehors devrait, dans le premier cas, être beaucoup plus considérable qu'elle ne l'est réellement. Mais comme il n'en est pas ainsi, il faut en conclure qu'une force étrangère, agissant à l'orifice qui reçoit la veine, détermine l'introduction de cette partie du liquide qui sans cela serait versée au-dehors. Cette force paraît être la pression atmosphérique.

En effet, si l'on substitue à l'orifice du vase dont la pression est constante un orifice pratiqué dans une paroi conique, et qu'on approche cet orifice très près de celui de l'autre vase (fig. 21), par exemple à un millimètre de distance, le temps nécessaire pour que les pressions arrivent à l'égalité est toujours beaucoup moindre que quand les deux orifices sont amenés au contact; et cependant la seule différence qu'il y ait, dans les deux cas, consiste en ce que, dans l'un, la pression atmosphérique agit librement, tandis que, dans l'autre, elle ne

peut plus agir. Il est clair cependant que, dans l'une comme dans l'autre disposition, toutes les circonstances du mouvement et de l'introduction du liquide devraient être sensiblement les mêmes, abstraction faite de l'influence de la pression atmosphérique.

Il paraît donc que ce phénomène peut être expliqué de la manière suivante : quand le jet franchit l'orifice du second vase, il imprime à toute la masse du liquide contenu dans le tube un mouvement dont le sens est le même que le sien propre, et par conséquent un vide doit tendre à se former tout autour de l'orifice, contre la face interne de la platine dans laquelle il est percé; l'air extérieur tendra donc à s'introduire dans le tube pour rétablir l'équilibre; et, de plus, une certaine quantité de liquide, qui sans cela se serait versée au-dehors, franchira l'orifice également pour remplir le vide qui tend sans cesse à se former. Aussi observe-t-on que le tube porte-orifice contient, dans les premiers momens de l'introduction de la veine, une énorme quantité de bulles d'air qui pénètrent avec elle, et dont le nombre et les dimensions vont en diminuant à mesure que la pression augmente dans le vase. Ce n'est que quand la pression est environ moitié de ce qu'elle doit être définitivement que ces bulles d'air disparaissent complètement.

D'un autre côté, le déversement ne commence que quand la pression a atteint la moitié environ de sa hauteur totale; et, tandis qu'elle s'élève de la moitié aux trois quarts, il est encore assez faible pour que l'on puisse admettre, sans s'exposer à commettre une grande erreur, que le mouvement ascensionnel du liquide se fait avec une vitesse uniforme. Ce n'est donc que quand

les pressions ne diffèrent plus que très peu que la quantité de liquide versée au-dehors devient considérable.

Comme nous venons de le voir, le déversement étant, dans cette circonstance, égal au quart de la hauteur de la colonne, il s'ensuit que le temps nécessaire pour que le vase qui reçoit la veine, arrive à l'égalité de pression, est lui-même égal aux cinq quarts du temps que le vase entretenu constamment plein mettrait à le remplir si la veine y tombait naturellement par son ouverture supérieure. Ce résultat n'est pas particulier au cas où les vases sont de même diamètre, il s'étend encore à celui où le diamètre du vase qui reçoit la veine est beaucoup plus petit que celui du vase dont le niveau est constant. Par exemple, un tube de verre de 3 cent. de diamètre, portant à sa partie inférieure un orifice de 6 millim., ayant été opposé à l'un des vases cylindriques de fer blanc, de 113^c de hauteur, dont nous avons parlé plus haut, le déversement a été également du quart de la colonne d'eau contenue dans ce tube, et mesurée depuis le centre de l'orifice jusqu'au niveau de l'eau dans le vase entretenu constamment plein. Plusieurs autres expériences ont également donné le même résultat, non-seulement pour la pression de 107^c,5 qu'on obtenait avec les vases de 113^c de hauteur, mais encore pour d'autres pressions qui ont varié entre 50 c. et 130 c. Toutefois, comme elles ont toutes été faites pour le seul cas des orifices de 6 millim. de diamètre, les seuls dont la disposition de nos appareils nous ait permis de faire usage, ce résultat ne peut pas être considéré comme général.

Quel que soit le diamètre du vase qui reçoit la veine, on observe que, à l'instant où les pressions sont sur le

point de devenir égales, le niveau de ce vase s'élève momentanément, en vertu de la vitesse acquise, au-dessus de celui du vase dont le niveau est invariable. Cet excédant est d'autant plus considérable que le diamètre du vase qui reçoit est plus petit; pour un tube de deux centimètres de diamètre, il était de plus d'un centimètre, et ce n'était qu'après plusieurs oscillations de la colonne, que l'équilibre s'établissait définitivement.

Les faits que nous venons de décrire dans ce paragraphe peuvent donner une idée de la difficulté qu'il faudrait surmonter pour pouvoir déterminer exactement la dépense et la durée de l'écoulement dans la plupart des cas où les pressions sont inégales et où les diamètres des orifices sont égaux. Il est clair, en effet, que cette difficulté, qui croîtrait encore beaucoup s'il s'agissait d'orifices de diamètres inégaux, ne pourra être résolue que quand on connaîtra la loi du déversement, pour des différences quelconques de pression et pour des vases de diamètres plus ou moins différens. Ainsi, par exemple, à moins de connaître cette loi, comment déterminer *à priori* la quantité du déversement et le temps qui doit précéder l'établissement de l'équilibre, dans le cas de deux vases cylindriques de diamètres inégaux armés d'orifices égaux, lorsque celui de ces vases qui a le plus grand diamètre possède une pression un peu plus forte que celle de l'autre vase? On voit bien que le vase qui a la plus grande pression et le plus grand diamètre sera seul à dépenser, pendant un certain temps, jusqu'à ce que sa pression n'excède pas celle de l'autre vase; on voit bien encore qu'il devra se former une nappe contre l'orifice du vase où la pression est moindre, et par con-

séquent qu'il y aura déversement ; mais il serait impossible de déterminer, ni la quantité de ce déversement, ni le temps qu'il faudra pour que l'équilibre s'établisse entre les deux pressions.

Résumé.

Des recherches qui précèdent on peut déduire les conséquences suivantes :

1° Lorsque deux vases se vident librement, sous des pressions égales, et que les veines qu'ils lancent s'entrechoquent directement, la durée de l'écoulement est la même pour tous les deux, que les orifices soient ou non égaux, et que les capacités des vases soient ou non égales.

Dans le cas où les orifices sont égaux ainsi que les diamètres des vases, l'égalité de pression se maintient pendant toute la durée de l'écoulement, et il se produit, au point de rencontre des veines, une nappe circulaire dont le plan est vertical et normal à l'axe des veines.

Si les orifices sont égaux et que les diamètres des vases soient inégaux, la nappe s'applique contre le plan de l'orifice du vase du moindre diamètre, et l'égalité de pression subsiste encore. Ainsi, dans le cas de l'écoulement libre, l'égalité des diamètres des orifices entraîne toujours l'égalité de pression, même quand les diamètres des vases sont inégaux.

Si les diamètres des orifices sont eux-mêmes différens, l'égalité de pression peut encore subsister, du moins tant qu'ils ne diffèrent pas plus que du simple au double; mais l'équilibre qui s'établit alors entre les deux pres-

sions est un équilibre instable que la moindre agitation peut détruire. Lorsqu'il existe, la nappe qui résulte de la rencontre des veines est conoïde ou ellipsoïde, et son sommet reste adhérent à l'orifice du plus grand diamètre. Dans le cas où cet équilibre est détruit, ou bien encore quand la différence des diamètres des orifices est plus grande que celle que nous venons de signaler, la pression du vase armé du plus grand orifice tombe par secousses au-dessous de celle de l'autre vase et d'une quantité d'autant plus grande que cette différence est elle-même plus forte. Alors le phénomène ne suit plus de loi régulière.

2° Lorsque les niveaux des deux vases sont entretenus constans et à la même hauteur, l'influence de l'inégalité du diamètre des vases disparaît, et la dépense est égale à la somme des quantités de liquide que peuvent verser les deux orifices dans un temps donné. Il y a production d'une nappe libre et plane lorsque les orifices sont de même diamètre, et d'une nappe conoïde ou ellipsoïde dans le cas contraire, pourvu cependant que les diamètres des orifices ne diffèrent pas plus que du simple au triple.

3° Lorsque le niveau de l'un des deux vases est seul entretenu constant, l'autre vase ne dépense rien, et il se forme contre le plan de son orifice une nappe adhérente. Ce résultat ne souffre pas d'exception, tant que les orifices sont égaux, il s'étend même au cas où ils sont inégaux, mais seulement quand c'est l'orifice du plus grand diamètre qui est adapté au vase dont le niveau est constant.

Dans le cas contraire, quand l'orifice du plus petit

diamètre est adapté au vase dont le niveau est invariable, la dépense est encore bornée à celle de cet orifice, mais seulement tant que les diamètres des orifices ne diffèrent pas plus que du simple au double; alors il se forme une nappe conoïde dont le sommet est adhérent à l'orifice du plus grand diamètre. Pour une plus grande différence entre les diamètres des orifices, le niveau du vase qui ne reçoit point de liquide s'abaisse par oscillations jusqu'à ce qu'il ait atteint une certaine limite qui n'a rien de rigoureux, et alors la différence des niveaux reste constante.

4° Lorsque l'un des vases, soit parce que son diamètre est plus grand, soit parce qu'il est entretenu à un niveau invariable, soit enfin parce que son orifice est plus petit, devrait, s'il était seul, se vider plus lentement que l'autre, la rencontre des jets a toujours lieu à l'orifice même du vase qui tendrait à se vider plus rapidement; et tant que les diamètres des orifices ne diffèrent pas plus que du simple au double, la colonne contenue dans ce dernier vase reste au même niveau que l'autre, par conséquent la pression qu'elle exerce n'est que la pression statique; de sorte que si on la remplace par une colonne d'une densité différente, l'équilibre ne pourra avoir lieu que quand les hauteurs des deux colonnes seront en raison inverse des densités des liquides.

5° La formation des nappes planes qui résultent du choc direct de deux veines de même diamètre animées de vitesses égales est soumise à des lois simples que l'expérience peut facilement saisir. 1° Lorsque le diamètre des orifices reste constant, celui des nappes s'accroît jusqu'à une certaine limite, à mesure que la pression augmente,

et jusques-là il est proportionnel à la simple pression. Cette limite une fois atteinte, il décroît lentement et suivant une loi que le défaut d'appareils a empêché de déterminer. 2° A pression égale, le diamètre des nappes est proportionnel à l'aire de l'orifice. 3° Les pressions pour lesquelles les nappes atteignent leur diamètre maximum, sont d'autant plus faibles que les diamètres des orifices sont plus grands, et elles sont sensiblement en raison inverse de ces diamètres.

6° Lorsque deux vases de même diamètre, armés d'orifices égaux, sont disposés de manière que la veine lancée par l'un puisse pénétrer à travers l'orifice de l'autre, si l'un de ces vases est plein et l'autre vide, la masse de liquide se partage également entre les deux, et le temps nécessaire pour que les deux colonnes arrivent à l'égalité de hauteur n'est que les deux tiers de celui qu'il faut pour le même partage, lorsque les vases communiquent directement entre eux par un orifice du même diamètre que celui qui lance la veine. Si le vase qui contient d'abord seul le liquide est entretenu à un niveau constant, le vase qui reçoit la veine arrive à l'égalité de pression dans un temps qui n'est de même que les deux tiers de celui qui est nécessaire pour que cette égalite s'établisse lorsque les vases communiquent directement entre eux.

On peut encore conclure des expériences contenues dans ce mémoire : 1° que la vitesse de toutes les molécules qui composent une même tranche normale à l'axe d'une veine est exactement la même; 2° que la pression exercée par une veine lancée verticalement de haut en bas contre un plan qui lui est normal et dont le diamètre

est égal à celui de la veine au point de contact, est mesurée par le poids d'une colonne d'eau dont la hauteur serait égale à la distance comprise entre le plan choqué et le niveau du liquide dans le réservoir, et dont le diamètre serait égal à celui de la veine au point où elle rencontre le plan; 3° que la pression exercée par la veine devient égale au triple de cette quantité lorsqu'elle a lieu sur un plan horizontal dont le diamètre est le même que celui de la nappe mince qui résulte de l'épanouissement du jet, et qu'elle est seulement égale au double de cette même quantité lorsqu'on retranche de la pression totale le poids propre de la nappe mince; 4° enfin que, quand la pression s'exerce sur une surface concave hémisphérique, elle peut devenir égale au quadruple de la colonne liquide qui a pour diamètre le diamètre de la veine au contact du corps choqué, et pour hauteur la distance de ce point à la surface de niveau.

Sur l'Influence de l'Électricité sur la Germination;

Par M. Charles Matteucci.

Quoiqu'on s'occupe depuis long-temps de déterminer l'influence de l'étectricité sur la végétation, on est malgré cela dans la plus grande incertitude sur la nature de cette action et sur le rôle véritable qu'elle exerce. Le travail le plus récent sur cette matière est celui de

M. Becquerel, dans lequel je trouve constaté qne dans l'acte de la germination il se produit toujours de l'acide acétique. Comme nous savons cependant que la fécule des cotylédons, des légumineuses et des autres graines, éprouve dans la germination des changemens analogues à ceux qu'elle éprouve abandonnée à l'air, il était intéressant de multiplier les expériences sur un grand nombre de graines. J'ai fait ainsi germer dans du carbonate de chaux bien lavé des graines de froment, de lentille, de chanvre, etc. D'abord en très peu de temps l'acidité s'était développée : j'ai laissé malgré cela poursuivre la germination pendant dix ou douze jours. C'est alors que j'ai lavé le carbonate de chaux, évaporé la solution aqueuse, et traité celle-ci avec l'alcool. La solution alcoolique évaporée se composait dans le plus grand nombre de cas d'acétate de chaux, de muriate de soude, d'une substance sucrée, de gluten en partie altéré. Le chanvre m'a donné seulement une très petite quantité d'acétate de chaux. On voit par là qu'indépendamment de la réaction chimique exercée par le gluten sur l'amidon, dans l'acte simple de la germination, il y a toujours développement d'acide acétique. Pouvant donc avec raison regarder avec M. Becquerel l'embryon et tout ce qui l'entoure comme un système électro-négatif qui retient les bases et repousse les acides à la manière du pôle négatif d'une pile, j'ai voulu essayer s'il était possible à l'aide de l'électricité artificielle d'aider ou de contrarier la germination. J'ai préparé pour cela une pile de dix couples de cuivre et de zinc, et j'en ai fait toucher le pôle positif avec des graines de lentille mouillées dans de l'eau, et le pôle né-

gatif aussi avec d'autres. La germination qui était indiquée pour moi par l'acidité des graines se fit bientôt apercevoir dans les graines du pôle négatif, tandis que dans les autres elle ne commença que long-temps après. Un tel résultat me conduisit à penser que l'action du pôle négatif n'était due qu'à l'alcali qui se séparait de ce point, et j'en ai acquis la preuve par l'expérience. J'ai mis à la température de + 15 à 20° c. des graines de lentille à germer dans des verres avec de l'eau distillée, de l'eau acidulée par l'acide acétique, le nitrique et le sulfurique; j'ai mis de même d'autres graines dans l'eau alcaline de potasse et d'ammoniaque. Après trente heures, la germination était très sensiblement commencée dans l'eau alcaline de potasse; après quarante-quatre heures elle était très développée dans la même solution, dans celle de l'ammoniaque et dans l'eau. Après sept jours, on a vu quelques graines germées dans l'acide nitrique et sulfurique, mais après un mois même, il m'a été impossible d'en voir dans l'acide acétique. Ce qu'il est curieux d'observer, c'est que tandis qu'une graine avait germé dans la solution alcaline, elle était, quoique bien lavée, également acide dans l'intérieur. C'est donc à l'action de l'alcali qu'il faut attribuer la propriété du pôle négatif de favoriser la germination. Il me reste enfin à exposer l'action exercée par les solutions de sels métalliques sur les graines à germer : j'ai employé celles d'acétate de plomb, de deuto-chlorure de mercure, de nitrate d'argent, d'acétate de cuivre. Dans aucune de ces solutions, les graines laissées pendant dix jours n'ont pu germer. L'action de ces sels une fois commencée détruit dans les graines cette faculté. En effet, bien lavées et mises

dans l'eau, elles n'ont jamais pu germer. Le même effet est produit par les solutions très concentrées de sel marin, de muriate de baryte; ce n'est que dans l'infusion de galle que la germination s'est développée de même que dans l'eau.

Sur la Formation des Couches de Soufre et de Sulfate de chaux;

Par M. Charles Matteucci.

En examinant l'ensemble des dépôts qui constituent la croûte terrestre, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'ils se partagent en deux grandes classes parfaitement distinctes. Dans une certaine série de ces dépôts, on trouve un assez grand nombre de roches toutes d'apparence cristalline, presque entièrement formées de silicates, sans la moindre trace de débris organiques ni de matière arénacée. Dans une autre série, bien qu'on trouve encore quelques couches analogues aux précédentes, intercalées dans toutes les autres, la plus grande partie des dépôts appartient au carbonate calcaire et présente fréquemment le caractère de dépôts mécaniques; de plus, ils renferment des débris organiques de toute nature, des matières arénacées, etc. On voit par conséquent que ce sont deux ordres de choses parfaitement distincts, qui sont peut-être en relation intime l'un avec l'autre, mais qui ont eu lieu nécessairement dans des circon-

stances tout-à-fait différentes. On a cru d'abord que les roches de la première série ou primitives ont été formées par la voie exclusive de la cristallisation sous les eaux ; mais c'est en examinant les volcans en activité, les matières cristallines, les silicates qu'ils vomissent à la surface de la terre, les soulèvemens au milieu même des mers de buttes isolées de matières pâteuses, etc., qu'on a changé d'opinion. Après avoir reconnu ces faits généraux qui se passent sous nos yeux, il est impossible de ne pas admettre qu'il y a eu des effets semblables à beaucoup d'époques antérieures, effets qui sont marqués par des dépôts cristallins de silicates analogues à ceux des volcans, tels que les terrains trachytiques et basaltiques. Il a été ainsi aisé d'expliquer l'inclinaison des couches, la présence des filons de granite dans les terrains secondaires. Une preuve convaincante de ce soulèvement nous est donnée par Saussure : c'est celle de cailloux roulés d'une forme à peu près elliptique existant dans les terrains de sédiment. Dans les lieux où la stratification est inclinée sous un angle de 45°, les grands axes sont également inclinés de 45° ; quand les couches deviennent verticales, les grands axes le sont aussi. Cela démontre donc que ces cailloux ont été relevés avec les couches dans lesquelles d'abord ils doivent s'être déposés horizontalement avec leurs grands axes. C'est en partant de cette doctrine que M. Élie de Beaumont a découvert la chronologie des soulèvemens des montagnes. Une dernière conséquence de l'hypothèse qui considère les terrains nommés primitifs comme étant d'une origine ignée, consiste dans les changemens apportés sur les terrains secondaires. On voit en effet que

ces montagnes incandescentes soulevées du sein de la terre ont dû agir violemment sur les matières qui s'en sont trouvé rapprochées et en changer entièrement l'aspect. Des carbonates de chaux ont pu, comme dans les expériences de Hall, sous de fortes compressions, passer à l'état saccharoïde ; les matières arénacées marneuses ont pu même prendre des caractères tout différens. C'est à la même origine que je me propose, dans ce mémoire, de rapporter la formation des couches de sulfate de chaux et de soufre. D'abord on voit très aisément que le soufre est toujours développé dans les environs des volcans : on en trouve dans les vapeurs, dans les laves, dans les sources qui coulent aux environs. De même, on ne peut mettre en doute la liaison intime du sulfate de chaux avec des roches amygdaloïdes, avec des serpentines. Il est donc permis d'attribuer la formation des couches de soufre et de sulfate de chaux à la transformation du carbonate calcaire à l'aide des acides sulfureux et sulfurique, tels que peut les produire la combustion du soufre. Dans toutes ces couches de soufre et de sulfate de chaux que j'ai eu occasion d'examiner, j'ai toujours observé la présence de gros filons de carbonate calcaire. Je possède des morceaux de cette pierre à soufre, dans lesquels des cristaux de cette substance, répandus parmi les couches de sulfate de chaux en petite quantité, sont au contraire assemblés tout autour d'un filon de carbonate de chaux en grand nombre, en le revêtant de manière à le défendre de l'action de l'acide sulfurique. Telle aussi doit être, sans doute, l'origine de tant d'autres sulfates qui se mêlent souvent au sulfate de chaux, tel que celui de strontiane.

On voit aussi très souvent le sulfate de magnésie tapisser les parois des cavités dans lesquelles on exploite la pierre à soufre. C'est enfin de cette manière qu'ont dû se produire les grandes couches d'aluminite qui existent parmi les terrains trachytiques de l'État romain. J'ai à présenter d'autres considérations sur le développement de l'acide carbonique auprès des volcans et aussi près des couches de sulfate de chaux et de soufre. Je décrirai d'abord une petite cavité qui existe dans une des mines à soufre de la Romagne : dans un coin de celle-ci il se développe constamment de l'acide carbonique, qui détruit la combustion et empêche d'y entrer. C'est dans un terrain analogue qu'existe la grotte du Chien de Naples. J'ai encore à ajouter les observations de M. Boussingault sur les mélanges gazeux des volcans. Il a trouvé dans tous de l'acide carbonique, du soufre et de l'eau en vapeur. Le volcan de Pasto (lat. nord 1°, long. ouest 79°,44), examiné par ce savant voyageur, est l'exemple le plus clair qu'on puisse présenter pour cette hypothèse, que les eaux du volcan coulent acidulées par l'acide sulfureux; car les gaz qui se développent ne se composent que d'acide carbonique, et toutes les crevasses sont tapissées de couches blanches d'aluminite et de sulfate de chaux. On doit également le conclure de l'examen de la composition des eaux thermales qui sont près des volcans. Cette analyse, que nous devons aussi à M. Boussingault, ne nous donne que de l'acide carbonique, des bicarbonates, des sulfates. En dernier lieu, j'ai encore à exposer quelques faits sur la présence en nature de l'acide sulfurique. Fortis et Tournefort l'ont découvert parmi le sulfate d'alumine et de potasse;

Dolomieu l'a recueilli dans les grottes de l'Etna. C'est enfin de la voûte d'une grotte volcanique, près de Sienne en Toscane, qu'il coule goutte à goutte. La grotte est couverte extérieurement de soufre et de sulfate de chaux qui se présentent en forme de champignons. Il est donc assez clairement démontré que le sulfate de chaux mêlé au soufre se forme par l'action du soufre central brûlé sur le carbonate de chaux.

Sur l'Existence de l'Ammoniaque dans les Alcalis végétaux;

Par M. Charles Matteucci.

Le trait caractéristique de toutes les recherches de chimie organique de nos jours, est de déterminer précisément les formules *rationnelles* de la composition des corps organiques. Les deux forces électriques opposées qui paraissent présider aux combinaisons chimiques, ont conduit à décomposer les atomes ternaires ou quaternaires organiques en atomes binaires ou en un atome simple et un binaire. C'est cependant depuis que l'expérience a fait connaître que le même nombre d'atomes simples peut se composer de diverses manières, et par là donner naissance à des corps de propriétés différentes, que ces expressions sont devenues difficiles; et il faut certainement, pour établir quelque chose de vrai, les envisager de tous les côtés.

L'existence de l'azote et de l'hydrogène à l'état d'ammoniaque dans les alcalis végétaux est un des points de ce genre sur lesquels on est encore dans l'incertitude. Néanmoins, si on réfléchit que d'après les analyses de M. Liebig, le rapport entre l'acide et le *nitrogène* de la base est exactement le même que dans les sels ammoniacaux, que les alcalis végétaux partagent avec l'ammoniaque la propriété de ne former de véritables bases salifiables qu'autant qu'ils sont combinés avec de l'eau, et qu'enfin les sels à bases d'alcalis végétaux sont dans le même cas que les sels ammoniacaux quant à l'isomorphisme présenté par d'autres sels, on est en droit de conclure qu'une partie au moins de l'azote de ces alcalis est à l'état d'ammoniaque. On conçoit très aisément qu'aucun moyen ne doit être plus propre à nous traduire ces formules empiriques en rationnelles que l'électricité voltaïque : il suffit, ce qui est du reste très difficile, de proportionner la force du courant électrique de manière à séparer les combinaisons binaires sans les transformer. J'ai pris pour cela un appareil tout-à-fait semblable à celui employé par M. Becquerel, qui consiste dans un disque de cuivre et de zinc soutenu sur un support convenable dans un verre d'eau, de manière que le côté cuivre soit au-dessus et ne fasse qu'effleurer la surface de l'eau : on pose dessus une bande de papier à filtrer dont les bords, en retombant dans l'eau, servent à établir la conductibilité électrique entre les deux surfaces. J'ai pris de la narcotine bien pure et je l'ai mise sur une bande de papier de curcuma mouillé dans l'éther; j'ai fait la même chose sur du papier de tournesol rougi; tout cela a été posé sur le disque de cuivre. Quoique le ca-

ractère alcalin de cette substance soit maintenant établi, on sait cependant qu'elle n'exerce pas sur les couleurs de curcuma et de tournesol rougi la même action que les autres alcalis. Afin que l'expérience soit très exacte, il faut faire usage d'eau distillée et avoir d'avance bien nettoyé les plaques métalliques. On voit alors, après un certain temps, la couleur bleue reparaître et faire rougir le curcuma. J'ai voulu aussi mieux m'assurer de ce résultat : du sulfate de cuivre en poudre très fine mêlé avec de la morphine pure a été posé sur le papier mouillé d'alcool qui touchait au cuivre de la petite pile; après peu de minutes le mélange devient bleu. Cette expérience m'a aussi réussi en faisant usage d'une pile de dix couples. Comme il est impossible de croire que cette ammoniaque se soit formée par la combinaison de l'hydrogène et de l'azote développés par la pile, il faut admettre l'existence de ces corps combinés en ammoniaque dans les alcalis organiques examinés.

Sur un nouveau Moyen d'Écrire sur le Zinc pour étiqueter les plantes ;

Par M. Henri Braconnot.

Plusieurs personnes ayant manifesté le désir de voir étiquetées les plantes de serre du jardin de botanique de Nancy, je m'empressai de seconder leurs vœux; mais il me répugnait de faire usage de la peinture à l'huile

qui a l'inconvénient de ne pas durer long-temps. Je crus devoir examiner et soumettre à quelques épreuves un moyen indiqué dans la *Revue horticole*, octobre 1832, et dans *le Bon jardinier pour l'année* 1833. Ce moyen fut trouvé accidentellement par M. Symon, amateur de botanique et de culture à Bruxelles. Il consiste à écrire le nom des plantes, avec un crayon noir à dessiner, sur des lames de zinc; en peu de jours l'écrit devient ineffaçable (1).

Cependant ces caractères n'ont pas toujours beaucoup d'intensité, surtout si la surface du zinc n'a pas été préalablement dépolie et rayée soit par du grès, soit avec une lime; encore dans cette circonstance on conçoit que les contours des lettres ne peuvent avoir aucune netteté. Aussi je n'ai pas cru devoir faire usage de ce moyen. Dans l'espoir d'en trouver un meilleur, je me suis livré à quelques recherches; je désirais surtout obtenir un liquide ou une espèce d'encre avec laquelle on pût facilement écrire sur le zinc des lettres ineffaçables par les intempéries de l'atmosphère et par le frottement. Comme j'ai atteint le but que je m'étais proposé, je crois faire plaisir aux botanistes cultivateurs en leur indiquant la préparation suivante :

Prenez : Vert de gris en poudre, une partie;
Sel ammoniac en poudre, une partie;
Noir de fumée, une demi-partie;
Eau, dix parties.

Mêlez ces poudres dans un mortier de verre ou de

---

(1) On s'est adressé à M. Payen pour avoir l'explication de

porcelaine en y ajoutant d'abord une partie de l'eau pour obtenir un tout bien homogène, après quoi versez-y le reste de l'eau. Quand on se sert de cette encre il faut avoir soin de l'agiter de temps en temps. Les caractères qu'elle laisse sur le zinc ne tardent pas à prendre beaucoup de solidité, surtout après quelques jours.

Elle pourra être employée non-seulement dans les jardins botaniques, mais aussi pour désigner des objets que l'on ne conserve que dans les lieux bas et humides; je m'en suis servi pour étiqueter des clefs. J'ai trouvé d'autres compositions avec lesquelles on pourrait écrire assez solidement sur le zinc; mais, comme elles ne valent pas celle que je viens d'indiquer, je ne citerai que la suivante : eau, noir de fumée et alun. Comme ce sel existe souvent dans le crayon noir (argile schisteuse graphique), on peut supposer qu'il a quelque part dans la fixation du noir ou qu'il agit comme mordant. Ce qu'il y a de certain, c'est que les crayons à dessiner de la fabrique de Conté, que j'ai trouvés composés de sous-sulfate d'alumine et de noir, laissent pareillement en les frottant sur du zinc des caractères qui deviennent ineffaçables. Au reste, dans ses sortes d'encres on peut jusqu'à un certain point remplacer le noir de fumée par des matières colorantes minérales.

Nancy, le 5 février 1834.

---

ce fait; j'ignore s'il en a recherché la cause qui me paraît due à l'électricité et à une production d'oxide de zinc, lequel enveloppant le crayon le fait adhérer fortement au métal.

Mémoire sur les lois de l'Équilibre de l'Ether dans les Corps diaphanes ;

PAR G. LAMÉ,

Professeur de physique à l'École polytechnique.

(Lu à l'Académie des Sciences le 28 avril 1834.)

Les travaux de Fresnel sur la diffraction et la double réfraction ont prouvé que la théorie des ondes, appuyée sur le fait de l'interférence des rayons lumineux, pouvait seule aujourd'hui rendre compte de l'ensemble des phénomènes que présente la lumière. Il me paraît difficile en effet de ne pas admettre maintenant l'existence d'un fluide où puissent se propager les ondes, au moyen desquelles on explique complètement des faits si compliqués et si divers. Mais pour que l'existence matérielle du fluide éthéré soit établie d'une manière irrécusable, il faut d'autres preuves que la facilité qu'il offre d'expliquer une classe de phénomènes.

Si l'éther existe avec toutes les propriétés qu'on est obligé de lui supposer dans la théorie des ondulations, c'est-à-dire s'il est universellement répandu entre les particules des corps pondérables comme dans le vide, s'il a une densité ou une élasticité différente d'un milieu à un autre, et conséquemment s'il éprouve une action générale et diverse de la part des particules qui composent ces milieux, ce fluide doit nécessairement jouer un grand rôle dans les phénomènes de la chaleur, de l'électricité et du magnétisme, dans ceux qui dépendent de

la constitution interne et du changement d'état des corps, enfin dans les combinaisons chimiques.

Il suit évidemment de là que l'existence réelle du fluide éthéré ne deviendra à l'abri de toute objection que lorsqu'on sera parvenu à découvrir la part qui lui appartient dans tous ces phénomènes naturels, et à déduire des lois mathématiques qui régissent son équilibre et son mouvement, sinon les mêmes formules, du moins les mêmes valeurs numériques, que de nombreuses expériences faites avec soin ont fournies pour représenter chaque classe de faits physiques.

Or ce travail critique doit commencer par la recherche des lois que suivent d'une part l'action réciproque des molécules de l'éther, et de l'autre l'action que les particules pondérables exercent sur ces molécules. Tel est le but que je me suis proposé.

Pour parvenir à la connaissance de ces lois, il fallait chercher dans la théorie physique qui a conduit la première à l'idée du fluide éthéré, et qui pouvait le définir de la manière la moins imparfaite, quelque fait général et bien constaté pouvant servir de principe ou de point de départ à la recherche analytique que j'avais en vue. Ensuite il fallait choisir un autre fait du même ordre de généralité et d'évidence, le représenter analytiquement en partant du principe posé, sans rien spécifier sur la nature et la variation des lois que je cherchais, enfin déduire des expressions analytiques trouvées ce que devaient être ces lois pour que le second fait général ne fût que la conséquence du premier.

Telle est la marche que j'ai suivie. Je n'entrerai pas ici dans l'examen comparatif que j'ai dû faire de tous les faits que présente la théorie des ondes lumineuses pour

choisir convenablement les deux phénomènes fondamentaux qui m'étaient nécessaires. Voici ceux auxquels je me suis arrêté et qui m'ont conduit au but que je me proposais.

Des expériences faites par MM. Arago et Fresnel ont prouvé que deux faisceaux de rayons d'une même lumière homogène, provenant d'une même source, mais polarisés à angle droit, échappent à l'interférence. Fresnel en a conclu que les oscillations des molécules de l'éther ont lieu sur la surface même des ondes, ou que leurs composantes dans le sens de la propagation du mouvement vibratoire est nulle. Or M. Poisson a démontré en intégrant généralement les formules qui représentent les petits mouvemens vibratoires des molécules d'un milieu élastique, que ces mouvemens sont de deux espèces : l'un qui a lieu avec changement de densité, et pour lequel les molécules vibrantes, à une distance finie du centre d'ébranlement, oscillent sur la ligne même suivant laquelle le mouvement se propage ; l'autre qui s'exécute sans changement de densité, et pour lequel les molécules se meuvent sur la surface même des ondes. Ces deux mouvemens, se propageant avec des vitesses différentes, se séparent au centre d'ébranlement même, et suivent conséquemment une marche et des lois différentes. D'après l'expérience citée et les conséquences que Fresnel en a déduites, le mode de vibration de l'éther auquel appartiennent les ondes lumineuses est de la seconde espèce. J'ai donc pris pour principe fondamental que *la lumière est due à des vibrations de l'éther sans changement de densité.*

Pour phénomène général à expliquer en partant de

ce principe, j'ai choisi le fait de l'existence des corps diaphanes, c'est-à-dire de milieux pondérables dans lesquels les ondes lumineuses se propagent.

Quand un ébranlement quelconque arrive, de l'éther homogène ou du vide pondérable, au lieu occupé par un de ces corps, l'éther qu'il renferme entre ses particules doit entrer en mouvement; mais ce mouvement communiqué peut se partager en deux autres, l'un avec changement de densité de l'éther, et l'autre sans que ce changement ait lieu. Ces deux mouvemens partiels doivent se propager dans le nouveau milieu avec des vitesses et suivant des lois différentes, par conséquent se séparer dès l'origine et donner lieu à des phénomènes d'ordre tout différent.

En effet, le premier, celui avec changement de densité doit réagir sur les particules pondérables elles-mêmes, puisqu'une partie des forces qui les maintiennent en équilibre, celles qui dépendent des actions qu'elles éprouvent de la part de l'éther qui les environne, éprouvent des perturbations. Les particules pondérables partagent donc ce mouvement partiel, et l'expression analytique de ce phénomène doit comprendre la fonction qui représente l'action de la matière pondérable avec les coefficiens différentiels pris par rapport au temps.

Le second mouvement partiel, celui qui a lieu sans changement de densité de l'éther, n'apportant pas de variation dans la distribution de la masse de ce fluide autour des particules, peut avoir lieu sans que ces dernières le partagent; et si son expression analytique doit contenir la fonction qui représente l'action de l'éther sur les particules pondérables, puisque c'est la nature

de cette fonction qui régit en partie la loi de la distribution de l'éther dans l'espace qui les sépare, ses coefficiens différentiels pris par rapport au temps n'y entreront pas nécessairement. Ces deux mouvemens doivent donc satisfaire à des conditions différentes, et par conséquent se séparer dès leur naissance. Je ne me suis occupé que du second qui, s'il peut exister isolément, doit, d'après le principe posé, donner lieu aux propriétés optiques des corps diaphanes.

La question consiste donc à chercher à quelles conditions doit satisfaire la fonction qui représente l'action mutuelle de l'éther et de la matière pondérable pour que des mouvemens vibratoires puissent se propager à travers l'éther enfermé dans un corps transparent, sans que la densité de ce fluide varie. Pour cela, j'ai cherché les équations générales aux différentielles partielles de ce mouvement vibratoire particulier, en laissant à la fonction cherchée, invariable quant au temps, toute sa généralité quant aux coordonnées. Cette fonction est représentée dans mon calcul par la densité de l'éther variable d'un point à l'autre, suivant une loi inconnue, mais restant la même en chaque point pendant toute la durée du mouvement vibratoire.

J'ai employé pour trouver ces équations la méthode générale, suivie dans ces derniers temps par différens géomètres pour trouver les formules qui représentent les petits mouvemens dans les milieux élastiques. Ici les molécules de l'éther vibrant nécessairement sur les surfaces d'égale densité, je n'avais pas à considérer directement l'action des particules pondérables sur chaque molécule vibrante de l'éther, puisque, quelle qu'elle fût, elle devait demeurer constamment la même pendant le

mouvement proposé. Les forces accélératrices variables qui agissent sur la molécule d'éther, dans le cas actuel, dépendent uniquement de l'action qu'elle éprouve de la part des autres molécules fluides qui l'entourent, et de la loi suivant laquelle ces dernières sont distribuées dans le voisinage de la molécule vibrante.

Les équations que j'ai trouvées se réduisent, en supposant la densité de l'éther constante, aux formules connues des mouvemens vibratoires des milieux élastiques sans changement de densité. Elles sont au nombre de cinq : trois contenant les coefficiens différentiels par rapport au temps, des trois fonctions qui représentent les projections, de l'écartement de la molécule vibrante, de sa position d'équilibre sur trois axes coordonnés rectangulaires ; les deux autres équations se déduisent de la relation dite de continuité ; l'une exprime que la molécule vibrante se meut sur la surface d'égale densité à laquelle elle appartient, l'autre que la dilatation est constamment nulle pendant le mouvement considéré.

Or il était à présumer qu'un nombre d'équations plus grand de deux que celui des fonctions inconnues qu'il s'agit de déterminer pour que le mouvement vibratoire soit totalement défini, devait exiger que la fonction de la densité de l'éther supposée connue, satisfît à de certaines conditions. C'est en effet ce qui arrive. En combinant les cinq équations trouvées, on parvient facilement à éliminer tous les coefficiens différentiels des trois composantes de l'écartement, et il reste une équation qui indique que la molécule vibrante doit se mouvoir sur une certaine surface, dont le paramètre, n'ayant nécessairement qu'une seule valeur déterminée en cha-

que point, est une certaine fonction des coefficiens différentiels de la densité.

Si cette fonction ou ce paramètre n'est pas identiquement nul par la nature de la loi qui régit la distribution de l'éther dans les milieux pondérables, il faudra en conclure que le mouvement oscillatoire de l'éther que nous considérons, et auquel on doit attribuer les propriétés optiques des corps diaphanes, aura lieu nécessairement en chaque point suivant une seule direction, constamment la même, donnée par l'intersection de la surface d'égale densité, et de la surface nouvelle qui vient d'être indiquée; c'est-à-dire que la lumière qui aurait traversé un milieu pondérable, cristallisé ou non, serait tout entière polarisée, et constamment de la même manière.

Puis donc qu'il n'en est pas ainsi dans la nature, il faut admettre que le paramètre dont il s'agit est nul nécessairement, et qu'en l'égalant à zéro, on a l'équation générale à laquelle doit satisfaire la loi de la distribution de l'éther, relativement aux particules pondérables, pour qu'il existe des milieux diaphanes.

Cette équation exprime que les surfaces d'égale densité de l'éther, lors de son équilibre, sont des surfaces isothermes, d'après la définition que j'ai donnée de ce genre de surface dans un Mémoire que j'ai présenté l'année dernière (1). Cette équation se réduit à la même forme que celle qui exprime l'équilibre des températures dans un corps solide homogène, en prenant pour fonction ou nouveau paramètre des surfaces d'égale densité, le loga-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, juin 1833.

rithme de cette densité. Or voici les conséquences qui résultent de cette loi générale.

Si l'on cherche l'équation qui exprime l'équilibre du fluide éthéré entre des particules pondérables qui agissent sur ses molécules suivant une loi représentée par une fonction inconnue de la distance, en supposant que l'élasticité de l'éther soit en chaque point une fonction, encore inconnue, de sa densité, on trouve dans cette hypothèse que *la loi trouvée exige que l'action de la matière pondérable sur l'éther varie en raison inverse du carré de la distance, et que l'élasticité propre de l'éther soit proportionnelle à sa densité.*

Quant au signe de l'action, l'équation trouvée ne pouvait l'indiquer. Pour savoir si cette action est attractive ou répulsive, c'est-à-dire si la densité de l'éther est plus grande ou plus petite dans les milieux diaphanes que dans le vide pondérable ou dans l'éther homogène, il fallait pousser plus loin l'étude des équations différentielles trouvées, et les intégrer nécessairement pour voir si leurs propriétés intégrales expliquaient les faits optiques des corps transparens. On concevra facilement que cette intégration présentait des difficultés particulières et nouvelles à cause de la complication résultant des coefficiens différentiels de la fonction représentant la densité de l'éther, entre lesquelles je ne possédais qu'une relation très générale, et dont l'emploi était difficile.

Je suis parvenu à lever ces difficultés en prenant pour surfaces coordonnées les surfaces mêmes d'égale densité et deux autres systèmes de surfaces qui coupent les premières orthogonalement; c'est-à-dire que j'ai transformé les équations différentielles trouvées en d'autres ne contenant que les coefficiens différentiels des fonctions in-

connues pris par rapport au temps et aux paramètres des trois surfaces conjuguées que je viens de définir. Pour effectuer cette transformation, il fallait étudier d'abord les propriétés générales du nouveau système de coordonnées. Je n'ai besoin de citer ici que le théorême suivant : Lorsque trois systèmes de surfaces se coupent orthogonalement, il arrive toujours que les surfaces de deux d'entr'eux trace sur une du troisième ses lignes de courbure.

J'ai donc supposé que le milieu pondérable fût assez homogène et assez régulièrement disposé pour que chaque surface d'égale densité de l'éther pût être ainsi coupée à angle droit par deux systèmes de surfaces passant conséquemment par les lignes de courbure. Ainsi je n'ai transformé les équations différentielles que dans ce cas particulier; mais j'ai tout lieu de croire qu'il est encore très général, comme je le ferai voir dans le Mémoire où j'exposerai les propriétés générales des surfaces orthogonales conjuguées.

Pour opérer la transformation des équations différentielles dans le nouveau système de coordonnées, j'ai pris pour fonctions inconnues les projections de l'écartement d'une molécule d'éther sur les deux lignes de courbure de la surface d'égale densité qui se coupent en son lieu.

Les équations transformées sont au nombre de trois, et beaucoup plus simples que je pouvais m'y attendre d'après les équations primitives et la complication des calculs que j'avais à effectuer. Deux sont indépendantes des coefficiens différentiels pris par rapport au temps; une d'elles remplace l'équation de continuité, l'autre exprime une relation entre les variations des forces vives correspondant aux mouvemens compo-

sans. Enfin la troisième donne une relation différentielle entre les fonctions arbitraires introduites par l'intégration des deux premières.

En ne considérant que ce résultat général, on peut dire que le problème proposé admet toujours une solution, c'est-à-dire que l'éther peut vibrer dans les milieux pondérables sans que sa densité change en chaque point, et conséquemment sans que les particules pondérables partagent ce mouvement vibratoire, mais qu'il faut pour cela que l'élasticité propre de l'éther soit proportionnelle à sa densité, et que l'action mutuelle de la matière pondérable sur le fluide éthéré, attractive ou répulsive, varie en raison inverse du carré de la distance.

Mais pour découvrir la nature de cette dernière action et pour bien saisir les conditions données par l'analyse, il fallait intégrer les équations transformées dans quelque cas particulier. J'ai dû considérer d'abord le cas d'une seule particule pondérable, sphérique et homogène, qui, par son action sur l'éther environnant, l'aurait distribué suivant des couches sphériques où le logarithme de la densité, croissante ou décroissante, devait varier, d'après la loi trouvée, en raison inverse de la simple distance au centre du système. On trouve en interprétant les équations différentielles générales pour ce cas particulier, qu'un mouvement vibratoire de direction quelconque peut se propager dans le système de la particule, ou qu'une molécule d'éther peut vibrer suivant toute direction sur la surface d'égale densité à laquelle elle appartient. J'ai ensuite considéré le cas simple où un mouvement vibratoire provenant d'une même source se propagerait dans le système de telle manière que les molécules d'une même couche fussent à chaque

instant à la même époque de leur mouvement vibratoire.

Alors il n'en est pas de même de plusieurs molécules situées sur un même rayon; le mouvement se propage nécessairement toujours dans cette direction, mais avec une vitesse variable, laquelle ira en augmentant de l'éther homogène vers la particule si la densité de l'éther augmente aussi dans le même sens, ou si l'action de la matière sur l'éther est attractive, mais qui ira au contraire en diminuant de plus en plus à mesure que l'ébranlement s'approchera de la particule, si la densité de l'éther va en diminuant, ou si l'action dont il s'agit est répulsive.

Or l'expérience indique que la longueur d'ondulation, ou la vitesse de propagation d'une même espèce de lumière, dans tous les milieux transparens, est moindre que dans le vide; il faut donc admettre nécessairement que la densité moyenne de l'éther dans les milieux diaphanes, au moins dans les parties des intervalles qui séparent les particules pondérables où les vibrations lumineuses peuvent s'exécuter et se propager, que cette densité y est moindre que dans le vide, et que l'action des particules pondérables sur les molécules d'éther qui occupent ces lieux est répulsive.

La loi que je viens d'énoncer sur les variations de la vitesse de propagation d'un mouvement vibratoire sur un même rayon du système sphérique proposé, résulte de ce que les composantes de l'écartement contiennent dans leur expression une fonction de la distance au centre, donnée par une équation différentielle du second ordre, du genre de celles que M. Sturm a étudiées d'une manière générale, et qui est en conséquence à périodes variables.

Il résulte encore des discussions que ce géomètre a établies, appliquées à l'équation différentielle dont il s'agit, que le nombre des ondulations comprises sur une même portion d'un rayon du système sphérique augmente à mesure que la durée d'une vibration diminue. J'ai démontré en outre, toujours à l'aide des théorêmes de M. Sturm, que le rapport des valeurs extrêmes de la longueur d'ondulation aux deux extrémités de cette même portion du rayon augmente dans le même sens.

Ainsi, quand deux mouvemens vibratoires se propageront du vide pondérable dans le système de la particule, leurs longueurs d'ondulation iront toutes les deux en diminuant, mais elles conserveront le même ordre de grandeur. En outre, si l'on considère un mouvement vibratoire s'éloignant de la particule, suivant un rayon du système, le rapport des longueurs d'ondulation qui lui correspondront aux deux extrémités d'une même portion de ce rayon, sera d'autant plus grand que le mouvement vibratoire sera plus rapide, ou que sa longueur d'ondulation finale ou dans le vide sera plus courte.

Il suit de là inversement que les mouvemens vibratoires de l'éther homogène, dont les longueurs d'ondulations sont les plus courtes, devront éprouver des retards d'autant plus considérables en pénétrant dans un milieu pondérable, c'est-à-dire que leurs longueurs d'ondulation diminueront proportionnellement davantage avant d'avoir acquis la valeur que leur assigne la densité moyenne de l'éther dans ce milieu. Il est facile de déduire de là une explication complète et simple du phénomène de la dispersion qui a échappé jusqu'ici aux hy-

pothèses imaginées pour lier entr'eux tous les faits de la théorie physique de la lumière.

J'ai aussi considéré le cas où une particule pondérable par sa forme on son hétérogénéité aurait distribué l'éther autour d'elle en couches ayant la forme d'ellipsoïdes de révolution et de mêmes foyers. Dans le voisinage de la particule, là où la forme ellipsoïdale est très prononcée, un seul mouvement vibratoire peut exister, celui pour lequel les oscillations des molécules fluides sont parallèles à l'équateur du sphéroïde; ce mouvement particulier se propage d'ailleurs suivant les mêmes lois que tout mouvement vibratoire dans un système sphérique. A une plus grande distance de la particule, les oscillations de l'éther sur les courbes méridiennes sont possibles, mais elles se propagent suivant les normales aux couches avec une une vitesse qui varie avec la latitude.

Enfin, en analysant généralement le cas où une particule pondérable aurait distribué l'éther qui l'environne en couches ayant la forme d'ellipsoïdes à trois axes inégaux et de mêmes foyers, on trouve que dans le voisinage de cette particule aucun mouvement vibratoire n'est possible. A une plus grande distance, là où la forme ellipsoïdale des couches n'est plus aussi prononcée, une molécule d'éther peut vibrer sur la surface d'égale densité à laquelle elle appartient; mais suivant que son mouvement s'exécute sur l'une ou l'autre des deux lignes de courbure, il se propage dans le sens de la normale à la surface avec des vitesses différentes, et qui varient avec la direction de cette normale relativement aux axes du sphéroïde. De là résulte nécessairement qu'un mouvement vibratoire quelconque qui pé-

nétrera de l'éther homogène dans le système actuel, se séparera dès son entrée en deux mouvemens composans, rectangulaires entr'eux, qui se propagent suivant des lois différentes.

Je ne crois pas nécessaire de développer ici un plus grand nombre d'applications des formules générales auxquelles j'ai été conduit pour faire admettre qu'elles puissent représenter toutes les circonstances de la marche de la lumière à travers les corps transparens et dans le voisinage de leur surface. J'ai d'ailleurs aperçu des conséquences relatives à d'autres mouvemens généraux de l'éther qui se déduisent de ces formules, lesquelles expliqueraient des classes de phénomènes physiques différens de ceux de la lumière, et donneraient des preuves à l'appui de certaines idées émises dans ces derniers temps; et j'essaierai par un autre travail de conduire les vérifications de la théorie analytique que je viens d'exposer jusqu'aux nombres fournis par les physiciens.

Je m'étais proposé de déduire de deux faits généraux empruntés à la théorie physique de la lumière, les lois que suivent l'action mutuelle des molécules de l'éther et celle qu'elles éprouvent de la part des particules pondérables. Je crois avoir atteint ce but et être en droit de conclure que : *L'élasticité propre de l'éther varie proportionnellement à sa densité, et que les particules pondérables agissent sur la portion d'éther située aux lieux où les vibrations lumineuses peuvent se propager par une force répulsive, dont l'intensité varie en raison inverse du carré de la distance.*

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	770,93	+12,2	99	770,65	+15,5	81	769,60	+14,7	82	768,90	+12,0	98	+15,5	+10,5	Couvert.	S. faible.
2	766,97	+12,0	91	766,38	+16,5	67	765,54	+14,8	67	766,62	+11,3	99	+16,5	+10,5	Quelques éclaircies.	S.
3	767,70	+10,6	89	767,25	+11,7	84	766,42	+13,0	75	766,09	+11,2	82	+13,0	+ 9,6	Couvert, brouillard.	N. faible.
4	764,60	+11,7	77	764,22	+15,0	61	762,90	+14,0	63	762,50	+10,8	90	+15,0	+ 9,3	Couvert	S.
5	760,25	+10,2	83	760,00	+13,2	75	758,92	+12,7	76	757,16	+11,5	87	+13,2	+ 6,0	Couvert.	S. O.
6	761,00	+ 9,5	75	762,50	+11,8	56	762,62	+12,0	50	763,95	+ 6,8	76	+12,0	+ 6,8	Nuageux	O.
7	766,95	+ 9,5	75	767,50	+14,0	59	766,56	+13,5	54	768,38	+ 9,5	77	+14,0	+ 5,0	Couvert.	S. O.
8	770,86	+ 9,0	90	770,65	+12,5	75	769,93	+13,8	68	770,86	+ 8,5	89	+13,8	+ 5,8	Nuageux.	S. O.
9	771,68	+ 9,7	86	771,40	+11,2	79	770,53	+13,7	67	770,02	+ 7,0	100	+13,7	+ 7,0	Couvert.	O.
10	767,90	+ 8,0	95	767,24	+ 9,6	90	766,10	+10,3	84	766,43	+ 5,0	100	+10,3	+ 5,0	Couvert.	O.
11	768,24	+ 8,5	96	768,30	+10,7	60	767,84	+11,5	30	768 60	+ 6,7	56	+11,5	+ 4,0	Nuageux.	N. E.
12	769,56	+ 6,0	72	768,80	+ 9,3	54	767,35	+12,3	40	767,05	+ 6,5	70	+12,3	+ 1,8	Beau.	N. E.
13	765,97	+ 5,0	59	765,06	+ 7,7	45	763,70	+ 9,7	38	764,28	+ 4,7	50	+ 9,7	+ 1,6	Légers nuages.	N. E.
14	764,63	+ 3,0	61	764,26	+ 6,8	41	763,64	+ 9,0	33	764,70	+ 4,8	58	+ 9,0	— 0,5	Beau.	N. E.
15	767,53	+ 3,7	70	767,47	+ 7,7	51	766,95	+ 9,2	52	767,63	+ 4,5	50	+ 9,2	+ 0,2	Nuages.	N. E.
16	768,82	+ 4,3	79	768,23	+ 7,9	51	767,56	+ 9,3	36	767,55	+ 6,4	70	+ 9,3	+ 0,3	Beau.	N. E.
17	766,70	+ 7,2	80	766,58	+ 9,0	51	765,44	+10,0	36	766,70	+ 4,0	41	+10,0	+ 4,0	Nuageux.	N. E.
18	768,47	+ 2,3	48	768,28	+ 4,3	38	767,50	+ 5,0	30	768,37	+ 1,3	40	+ 5,0	— 1,3	Beau.	N. E.
19	769,14	+ 2,2	50	768,60	+ 4,7	39	767,42	+ 6,7	41	767,50	+ 3,7	58	+ 6,7	— 2,7	Beau.	E. N. E
20	766,90	+ 4,9	66	766,30	+ 7,8	46	764,96	+ 9,1	40	766,02	+ 4,8	56	+ 9,1	+ 0,0	Nuages à l'horizon.	E. N. E.
21	766,18	+ 5,6	66	765,50	+ 8,7	58	764,06	+ 9,9	46	764,32	+ 5,0	72	+ 9,9	+ 0,0	Beau.	E.
22	763,62	+ 5,3	74	762,82	+ 8,8	54	761 65	+10,8	47	762,26	+ 7,8	64	+10,8	— 0,8	Beau.	N. E.
23	762,07	+10,2	74	761,12	+13,0	48	758,84	+12,7	45	756,95	+ 9,4	72	+13,0	+ 4,2	Nuageux.	O.
24	753,62	+10,8	82	753,17	+12,5	66	752,64	+12,0	56	753,70	+ 7,5	63	+12,5	+ 7,5	Couvert.	O. N. O.
25	753,24	+ 5,5	70	752,94	+ 7,9	35	752,83	+ 7,0	30	755,50	+ 2,7	70	+ 7,9	+ 2,7	Très-nuageux.	N.
26	760 26	+ 4,8	86	760,46	+ 7,3	50	760,65	+ 9,4	40	762,44	+ 3,8	60	+ 9,4	+ 0,3	Nuageux.	N.
27	762,20	+ 8,2	55	761,40	+13,0	42	760 68	+11,7	45	760,82	+ 8,0	72	+13,0	+ 1,2	Très-nuageux.	O.
28	757,88	+ 9,5	67	756,24	+14,3	54	755,30	+10,8	67	752,58	+ 7,0	100	+14,3	+ 1,5	Très-nuageux.	S. O.
29	753,15	+10,0	74	752,98	+11,6	52	752,64	+ 9,6	84	753,56	+ 6,0	92	+11,6	+ 5,5	Nuageux.	O.
30	757,04	+ 9,0	80	757,18	+12,8	45	756,70	+13,8	36	755,82	+ 8,8	57	+13,8	+ 4,3	Nuageux.	O. N. O.
31	752,13	+ 7,1	84	754,47	+ 8,2	72	756,16	+ 9,2	46	759 90	+ 4,0	70	+ 9,2	+ 4,0	Couvert.	O.
1	766,88	+10,2	86	766,78	+13,1	73	765,91	+13,2	69	766,09	+ 9,4	90	+13,7	+ 7,6	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	767,60	+ 4,7	68	767,19	+ 7,6	48	766,24	+ 9,2	38	766,84	+ 4,7	55	+ 9,2	+ 0,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,610
3	758,31	+ 7,8	74	758,03	+10,7	52	757,46	+10,6	49	757,99	+ 6,4	72	+11,4	+ 2,8	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 1,550
	764,07	+ 7,6	76	763,80	+10,5	57	763,02	+11,0	52	763,46	+ 6,8	72	+11,4	+ 3,7	Moyennes du mois, +7,5.	

Nouvelles Recherches sur la Transmission immédiate de la chaleur rayonnante par différens corps solides et liquides ;

Présentées à l'Académie des Sciences le 21 avril 1834 ;

Pour faire suite au Mémoire sur le même sujet, présenté à l'Académie le 4 février 1833 ;

PAR M. MELLONI ;

Des Modifications que subissent les Transmissions calorifiques par le Changement de la Source rayonnante.

Les expériences que j'ai décrites dans le Mémoire précédent (1) nous ont montré que les corps diaphanes n'exercent pas la même action sur les rayons de chaleur et de lumière qui partent simultanément de la flamme la plus brillante.

Nous avons vu en effet des plaques minces d'alun et d'acide citrique transmettre sensiblement tous les rayons lumineux d'une lampe d'Argant, à cause de leur grande transparence, et arrêter huit à neuf dixièmes du calorique concomitant, tandis que des gros morceaux de cristal de roche enfumé interceptaient presque toute la lumière, et donnaient au contraire un passage très libre à la chaleur rayonnante.

Ces différentes propriétés de chaque corps relativement aux deux agens, et les rapports des transmissions

(1) Voir le cahier de mai 1833.

calorifiques de l'un à l'autre écran, en ce qui regarde la nature et l'épaisseur des lames, se conservent-ils constans pour les rayons émanés de toute autre source lumineuse ou obscure ?

Voilà les premières questions que j'ai tâché de résoudre dans cette seconde série de recherches.

Pour effectuer convenablement les comparaisons entre les quantités transmises dans chaque cas particulier, il fallait opérer sur des rayons calorifiques lancés par des foyers à température constante. Or cette condition n'est remplie que par certaines flammes ou l'ébullition des liquides : je n'ai donc pu varier les expériences autant que je l'aurais désiré ; cependant les sources dont je me suis servi présentent les phases les plus remarquables de l'échauffement et de la combustion des corps. Elles sont au nombre de quatre, deux lumineuses et deux obscures : savoir, la flamme d'huile sans interposition de verre, le platine incandescent, le cuivre chauffé à 390° et l'eau bouillante. La première est fournie par une lampe de Locatelli (1) ; la seconde consiste dans une spirale en fil

---

(1) La lampe de Locatelli est tout simplement une lampe ordinaire à un seul courant d'air, alimentée par l'huile : elle a une mèche prismatique carrée qui remplit exactement l'ouverture du bec, et point de cheminée. Sa flamme est assez belle et d'une température constante ; mais la lampe d'Argant donne une lumière beaucoup plus intense.

Dans la première série d'expériences, il s'agissait surtout de constater les différences qui existent entre les deux *transparences* calorifique et lumineuse : nous avons en conséquence préféré la source *la plusdéfavorable* au fait principal que nous voulions alors établir. Dans les recherches actuelles nous nous

de platine maintenue à l'état d'incandescence moyennant une lampe à esprit de vin; la troisième s'obtient en couvrant une flamme d'alcool par une lame de cuivre qui acquiert bientôt une température fixe dont la valeur moyenne est de 390° c., ainsi que j'ai pu m'en assurer par la méthode d'immersion; enfin la dernière source est tout simplement un vase de cuivre mince, noirci à l'extérieur, et rempli d'eau en ébullition.

Les intensités des rayonnemens ont toujours été évaluées par le thermo-multiplicateur. Les moyens que l'on doit employer pour avoir avec cet instrument la mesure de la transmission immédiate se trouvant exposés dans le Mémoire cité plus haut, je n'entrerai dans aucun détail relativement à la disposition des appareils et à la nature des indications galvanométriques. Je rappellerai seulement que dans cette méthode où l'on opère sous l'influence d'un rayonnement équivalent à 30° de mon thermo-multiplicateur, les substances diaphanes placées à une distance convenable entre la pile thermo-électrique et la source de chaleur ne peuvent acquérir une température suffisante pour donner une action sensible à l'instrument. On le prouve de trois manières : 1° en plaçant les écrans sur leur support après les avoir soumis à un rayonnement calorifique de même force que celui qu'ils supportent pendant l'expérience; 2° en substituant au corps diaphane, des lames de verre ou de

---

proposons d'étudier plus particulièrement la *transparence* calorifique en elle-même, il fallait donc opérer sur des rayons qui ne soient pas forcés de subir une transmission préalable avant d'être employés aux expériences.

métal noircies, des plaques de bois, de pierre, ou des simples feuilles de papier; 3° en variant la nature et l'épaisseur du milieu plus ou moins transparent que les rayons doivent traverser, depuis la lame la plus mince de mica, jusqu'à des morceaux de cristal de roche, de verre ou de spath d'Islande de plusieurs pouces d'épaisseur. Dans le premier cas, l'index du galvanomètre reste immobile malgré la chaleur acquise par les écrans : il en est de même pour le second cas ; quoique alors les lames noircies ou opaques soient soumises au rayonnement actuel de la source. Quant au troisième cas, l'aiguille indicatrice du galvanomètre sort de sa position d'équilibre et parcourt un arc plus ou moins étendu selon la qualité ou l'épaisseur de l'écran ; mais le temps nécessaire pour parvenir à l'extrémité de cet arc est invariable et égal à celui que l'aiguille emploie pour marquer les trente degrés de déviation lorsqu'il n'y a point d'écran interposé.

Cette troisième preuve, quoique indirecte, est de la plus grande évidence, et a de plus l'avantage de montrer d'une manière palpable pour ainsi dire que le mode de transmission de la chaleur rayonnante dans l'intérieur des substances diathermanes est tout-à-fait analogue à la propagation de la lumière par les milieux transparens solides ou fluides, pour lesquels on n'observe aucune différence appréciable dans les temps que les rayons lumineux emploient à traverser des couches d'une nature et d'une épaisseur quelconques.

L'analogie entre les transmissions de la lumière et de la chaleur rayonnante devient encore plus frappante lorsqu'on produit une agitation ou un mouvement quel-

conque dans la masse de l'écran soumis aux expériences. J'ai promené rapidement les différentes parties d'un large carreau de verre devant l'ouverture étroite de la lame métallique traversée par les rayons calorifiques qui viennent frapper la surface de la pile. J'ai tiré des sons plus ou moins aigus de ce carreau en le faisant vibrer au moyen d'un archet : l'index du galvanomètre s'est maintenu constamment au même degré de son échelle. J'ai encore obtenu une déviation invariable de l'aiguille aimantée lorsque j'ai mesuré l'intensité du rayonnement calorifique à travers une couche d'eau acidulée, d'abord tranquille, ensuite mise en mouvement par des agitateurs ou bien traversée par un fort courant électrique.

On reproduit donc ici sous différentes formes le fait que l'on observe dans l'expérience de Pictet et Saussure lorsqu'on agite la masse d'air interposé entre les réflecteurs, c'est-à-dire l'impuissance de changer par ce moyen la direction et l'intensité des rayons lumineux ou calorifiques traversant l'air atmosphérique ou un milieu diaphane quelconque.

Ces diverses considérations me semblent propres à dissiper jusqu'au moindre doute que l'on pourrait encore conserver sur la transmission immédiate de la chaleur rayonnante par les corps diathermanes solides et liquides. Mais revenons à nos quatre sources.

Nous avons déjà observé que dans notre méthode on opère toujours sous l'action d'un rayonnement égal à 30° de mon thermo-multiplicateur. Or, pour remplir ce but avec des sources de températures différentes, il faut les approcher plus ou moins de la pile thermo-électrique jusqu'à ce que l'on obtienne l'indication galvano-

métrique cherchée. C'est aussi ce que l'on a fait dans toutes nos expériences de transmission. Le même écran étant soumis dans ces diverses circonstances à la même quantité de chaleur rayonnante, les différences de perte que peut souffrir cette chaleur en le traversant ne doivent plus dépendre évidemment que d'une *qualité* particulière à chaque rayonnement. Cette réflexion fera mieux ressortir la vérité des conséquences que nous allons bientôt déduire de nos résultats.

Sept lames de verre d'épaisseurs différentes soumises à l'action successive des quatre sortes de rayons calorifiques m'ont donné les transmissions suivantes :

ÉPAISSEURS des LAMES.	TRANSMISSIONS DU VERRE SUR 100 RAYONS DE CHALEUR PROVENANT			
	de la lampe Locatelli.	du platine incandescent.	du cuivre noirci chauffé à 390°.	du cuivre noirci chauffé à 100°.
0mm,07	77	57	34	12
0 ,5	54	37	12	1
1	46	31	9	0
2	41	25	7	0
4	37	20	5	0
6	35	18	4	0
8	33,5	17	3,4	0

Quoiqu'on ne connaisse pas exactement le degré de chaleur de la flamme d'huile et du platine maintenu à l'état d'incandescence par la lampe alcoolique, on est bien sûr toutefois que la première source possède une température plus élevée que la seconde, qui surpasse à son tour les 390° de chaleur de la première lame de

cuivre. Or, il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau pour voir que le nombre de rayons transmis par la même lame diminue avec la température de la source calorifique, ce qui confirme la loi connue de Delaroche. Mais la diminution est plus ou moins rapide selon que l'épaisseur de la lame est plus ou moins grande.

Soient OM, ON, deux axes rectangulaires de même longueur (fig. 1); supposons que le premier représente l'épaisseur de l'écran de 8 millimètres et le second la quantité totale de chaleur incidente. Partageons OM en six parties, Oa, Ob, Oc, Od, Oe, Of, recpectivement égales à $\frac{0,07}{8} OM$, $\frac{0,5}{8} OM$, $\frac{1}{8} OM$, $\frac{1}{4} OM$, $\frac{1}{2} OM$, et $\frac{3}{4} OM$; et par les points de division élevons les perpendiculaires $aa' = \frac{77}{100} ON$, $bb' = \frac{54}{100} ON$, $cc' = \frac{46}{100} ON$, $dd' = \frac{41}{100} ON$, $ee' = \frac{37}{100} ON$, $ff' = \frac{35}{100} ON$, $Mg' = \frac{33,5}{100} ON$. Si on réunit les extrémités de ces perpendiculaires, la courbe résultante $a'b'c'd'e'f'g'$ représentera l'intensité décroissante du rayonnement calorifique de la lampe Locatelli à chaque point de l'écran de huit millimètres.

Une construction analogue donnera pour les intensités décroissantes des trois autres rayonnemens les courbes $a''b''c''d''e''f''g''$, $a'''b'''c'''d'''e'''f'''g'''$, $a^{\text{IV}}b^{\text{IV}}$.

Que l'on imagine maintenant l'écran coupé suivant un plan quelconque PP' parallèle à ON, les rayons émergens de la lame détachée seront déterminés par les points d'intersection du plan avec les courbes, en sorte que PP', PP'', PP''' représenteront les quantités de chaleur qui sortent de la lame OP dans les cas des trois premières sources, car les rayons de la quatrième sont complètement éteints à la distance d'un millimètre. Or

on voit que les rapports d'éloignement de ces points d'intersection à l'axe *OM* diminuent à mesure que l'épaisseur de la couche séparée est moindre : leurs distances à l'axe sont déjà assez rapprochées entre elles lorsque la section coïncide avec l'ordonnée *aa'* où commencent les observations ; elles le deviendront encore davantage dans l'intérieur de la première couche *Oa*, en sorte qu'à une limite très voisine de la surface d'entrée, les différences se trouveront presque effacées (1).

La première lame infiniment mince transmettra donc des quantités sensiblement égales de la chaleur rayonnante des quatre sources. Cependant les pertes que les rayons de chaque origine souffriront dans l'intérieur de cette lame élémentaire, quoique excessivement petites et négligeables par rapport aux quantités transmises, devront avoir entre elles des rapports de grandeur très différens ; car c'est en vertu de telles pertes, plusieurs fois répétées par l'action successive des couches suivantes, que se produisent les différences notables dans les quantités de chaleur de chaque source transmises par un écran d'une épaisseur donnée.

La loi de Delaroche n'indiquait pas si l'interception

---

(1) Je n'ai pu me procurer des lames de verre plus minces que sept centièmes de millimètre. Mais nous allons voir bientôt que toutes les substances diaphanes, naturelles ou artificielles, se comportent d'une manière plus ou moins analogue au verre : or, il y a plusieurs cristaux qui se divisent spontanément en lames d'une grande ténuité, et qui sont par conséquent très propres à montrer que les rapports des quantités de chaleur transmises par un écran exposé aux rayonnemens des quatre sources, se rapprochent d'autant plus de l'égalité, que l'on réduit davantage

variable de la même plaque provenait plutôt d'une action intérieure de l'écran que d'une action extérieure. Je dirai plus : les propriétés ordinaires du calorique semblaient conduire à la conséquence beaucoup plus probable d'une interception toute superficielle. En d'autres termes : en voyant la même lame de verre, successivement exposée aux rayonnemens de plusieurs sources, donner des transmissions calorifiques différentes, on était porté à croire que la chaleur s'arrêtait d'abord à la surface en proportion variable avec la température de la source, pour se propager ensuite dans l'intérieur selon les lois connues de la conductibilité. Mais les expériences que je viens de rapporter me semblent prouver clairement *que les rayons calorifiques des différentes sources*

---

l'épaisseur de l'écran. Ainsi une lame de chaux sulfatée ayant une épaisseur de $2^{mm},6$, donnait pour les quatre transmissions

14 5 0 0.

Ces transmissions devinrent

38 18 7 0

lorsqu'on réduisit l'épaisseur à $0^{mm},4$; et

64 51 32 21

lorsque l'épaisseur fut réduite à $0^{mm},01$.
Une lame de mica ayant pour épaisseur $0^{mm},02$ donnait pour les quatre transmissions

80 76 39 26.

On détacha de cette lame une feuille extrêmement mince, mais qui n'était pas cependant colorée : les quatre transmissions à travers cette feuille devinrent

86 85 61 46.

s'éteignent plus ou moins promptement dans l'intérieur même de la masse.

Ainsi les molécules du verre exercent sur la chaleur rayonnante une véritable *force d'absorption* d'autant plus active que la source possède une température moins élevée.

Maintenant on pourrait demander si ce mode d'action appartient à toutes les substances diaphanes ou s'il est seulement particulier au verre.

Pour le savoir, il n'est pas nécessaire de répéter sur tous les corps les expériences que nous venons d'exécuter pour les diverses épaisseurs du verre ; car une fois la loi de Delaroche constatée sur une plaque quelconque, il s'ensuivra que la substance dont la plaque est composée opère sur les rayons de chaleur par une force d'absorption qui agit en sens inverse de la température de la source ; et cette force provenant de tous les points de la masse, il est clair que les différences d'une transmission à l'autre doivent diminuer avec l'épaisseur de l'écran. La question consiste donc à vérifier si tous les corps plus ou moins transparens ont sur la chaleur rayonnante de différente origine une action analogue à celle que nous avons observée sur une seule de nos plaques de verre.

J'ai réuni dans le tableau suivant les quantités de chaleur immédiatement transmises dans les cas des quatre sources par des lames de plusieurs substances réduites à l'épaisseur commune de $2^{mm},6$.

Les transmissions sont exprimées en centièmes de la quantité incidente : elles ont toujours été mesurées, comme les précédentes, sous l'action d'un rayonnement de même force tiré de chaque foyer de chaleur.

NOMS des SUBTANCES INTERPOSÉES. (Épaisseur commune $2^{mm},6$.)	TRANSMISSIONS sur 100 RAYONS DE CHALEUR PROVENANT de la lampe Locatelli.	du platine incandescent	du cuivre noirci chauffé à 390°.	du cuivre noirci chauffé à 100°.
Sel gemme (diaphane incolore)	92	92	92	92
Chaux fluatée (diaphane incolore)	78	69	42	33
Sel gemme (diaphane louche)	65	65	65	65
Beril (diaphane jaune-verdâtre)	54	23	13	0
Chaux fluatée (diaphane verdâtre)	46	38	24	20
Spath d'Islande (diaphane incolore)	39	28	6	0
Autre espèce (diaphane incolore)	38	28	5	0
Verre de glace (diaphane incolore)	39	24	6	0
Autre espèce (diaphane incolore)	38	26	5	0
Cristal de roche (diaphane incolore)	38	28	6	0
Cristal de roche enfumé (diaphane rembruni)	37	28	6	0
Chrômate acide de potasse (diaphane orangé-vif)	34	28	15	0
Topaze blanche (diaphane incolore)	33	24	4	0
Carbonate de plomb (diaph. incolore)	32	23	4	0
Baryte sulfatée pure (diaphane légèrement louche)	24	18	3	0
Agate blanche (translucide perlé)	23	11	2	0
Feldspath adulaire (diaph. louche veiné)	23	19	6	0
Améthyste (diaphane violet)	21	9	2	0
Ambre artificiel (diaphane jaune)	21	5	0	0
Aigue marine (diaphane vert-bleuâtre)	19	13	2	0
Agate jaune (translucide jaune)	19	12	2	0
Borate de soude (translucide blanc)	18	12	8	0
Tourmaline verte (diaphane vert-foncé)	18	16	3	0
Corne de bœuf (translucide noisette)	18	4	0	0
Gomme commune (diaphane jaunâtre)	18	3	0	0
Baryte sulfatée (diaphane louche veiné)	17	11	3	0
Chaux sulfatée (diaphane incolore)	14	5	0	0
Sardoine (translucide brun)	14	7	2	0
Acide citrique (diaphane incolore)	11	2	0	0
Carbonate d'ammoniaque (diaphane louche strié)	12	3	0	0
Tartrate de potasse et de soude (diaphane incolore)	11	3	0	0
Ambre naturel (translucide jaunâtre)	11	5	0	0
Alun (diaphane incolore)	9	2	0	0
Colle forte (diaphane brun-jaunâtre)	9	2	0	0
Nacre de perle (translucide blanc)	9	0	0	0
Sucre candi (diaphane incolore)	8	0	0	0
Chaux fluatée verte (transl. vert-marbré)	8	6	4	3
Sucre fondu (diaphane jaunâtre)	7	0	0	0
Glace très pure (diaphane incolore)	6	0	0	0

Avant de discuter les résultats contenus dans ce tableau, je dois rappeler que tous ont été obtenus sous l'action libre d'un rayonnement constant de 30° du thermo-multiplicateur. Or on lit très distinctement les demi-degrés du galvanomètre. Ainsi les transmissions sont exactes à $\frac{1}{60}$ près de la quantité de chaleur incidente; mais en répétant les observations, on parvient facilement à apprécier la centième partie.

La quantité de rayons transmis à travers la même substance varie de plusieurs centièmes selon que sa pureté est plus ou moins grande. Il était donc inutile d'apporter dans la mesure de cet élément une précision supérieure à la centième partie de la quantité totale, mais on pouvait désirer une évaluation plus exacte pour les limites des transmissions insensibles; aussi dans ce cas ai-je poussé presque toujours l'approximation à $\frac{1}{200}$ et quelquefois à $\frac{1}{300}$, de manière que si le zéro n'indique pas une transmission absolument nulle, du moins est-il certain que s'il y a des rayons de chaleur transmise, leur somme ne peut surpasser $\frac{1}{200}$ de la quantité incidente.

Pour réduire ainsi la probabilité d'erreur, il a fallu opérer sur de plus forts rayonnemens. Or la *table des intensités* contenue dans mon premier Mémoire (1) ne donne pas les forces qui poussent l'index du galvanomètre au-delà de 45°. Je pouvais l'étendre aux degrés supérieurs du cadran par la méthode même qui m'avait servi à la construire; mais j'ai préféré employer à chaque fois un artifice très simple qui donne immédiatement la force d'un rayonnement quelconque et la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, mai 1833, p. 29.

limite d'erreur cherchée. Pour le bien concevoir, supposons que l'on veuille vérifier un cas particulier de notre table des transmissions; supposons par exemple qu'il s'agisse de constater que les lames d'alun, de sucre ou de glace exposées aux rayons lancés par le cuivre chauffé à 390° n'ont qu'une transmission nulle ou inférieure à $\frac{1}{200}$ de la quantité de chaleur incidente.

La table nous montre que pour ces rayons une lame de verre, de cristal de roche ou de spath d'Islande transmet 5 à 6 centièmes, c'est-à-dire que sur 30° de rayonnement libre, on obtient 2° environ à travers la lame. Nous savons de plus que pour cette faible indication il y a une erreur possible de $\frac{1}{60}$ de la quantité totale de chaleur. La limite d'erreur serait même de $\frac{1}{70,6}$ si on voulait prendre les choses à la rigueur, car on peut voir par la *table des intensités* que dans les déviations inférieures à 20°, un degré équivaut à $\frac{1}{35,3}$ de la force qui pousse l'aiguille à 30°; mais admettons seulement la première limite de $\frac{1}{60}$, ce qui aura l'avantage de rendre les valeurs indépendantes de la connaissance des rapports qui existent entre les degrés du galvanomètre et les forces correspondantes de déviation. Approchons la source afin d'avoir à travers la même lame de verre une déviation plus forte que 2°, une déviation de 8° par exemple, la quantité de chaleur incidente sera alors quatre fois plus grande (1) et la probabilité d'erreur

(1) Cette manière d'évaluer l'énergie des rayonnemens calorifiques offre un moyen bien simple pour déterminer les rapports qui existent entre les arcs de cercle parcourus par les aiguilles aimantées du galvanomètre et les forces correspondantes. En effet, supposons la source calorifique suffisamment éloignée de la pile pour produire une faible déviation dans le galvanomètre,

quatre fois plus petite. Substituons maintenant à la lame de verre la plaque d'alun, de sucre ou de glace, on trouvera que l'aiguille du galvanomètre reste parfaitement immobile : s'il y a de la chaleur transmise elle ne surpasse donc pas $\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{60} = \frac{1}{240}$ du rayonnement total. Ainsi

---

une déviation de 10° par exemple; que l'on interpose sur le passage des rayons calorifiques une lame qui transmette une certaine fraction de la quantité de chaleur incidente : pour fixer les idées, nous supposerons cette fraction de $\frac{1}{5}$, l'aiguille indicatrice du galvanomètre tombera à 2°. En approchant la source, la déviation produite à travers la lame ira en augmentant. Arrêtons-nous successivement quand elle aura atteint 4°, 6°, 8°, etc., la source calorifique enverra alors sur la pile des quantités de chaleur double, triple, quadruple de la précédente; car la transmission rayonnante à travers la même lame exposée à une source invariable se fait toujours dans un rapport constant, et les forces de déviation sont proportionnelles aux degrés dans les arcs fort rapprochés de zéro. Représentons par l'unité la force qui fait décrire au galvanomètre le premier degré de l'échelle, on aura 10 pour la première force ou quantité de chaleur incidente, 20 pour la seconde, trente pour la troisième, 40 pour la quatrième, etc. Or, nous savons que la première force correspond à 10°. Pour déterminer la déviation produite par la force 20, il n'y a qu'à ôter la lame lorsque le galvanomètre marque 4°; les rayons calorifiques tomberont alors immédiatement sur la pile, l'angle de déviation augmentera, et si la proportionnalité des degrés aux forces continue dans toute l'étendue de l'arc des vingt premiers degrés, on verra l'index s'arrêter à 20° : dans tous les cas on aura l'indication correspondante. En répétant la même opération quand le galvanomètre marque 6°, 8°, on obtiendra les quantités cherchées, c'est-à-dire les degrés correspondans aux forces 20, 30, 40, etc. On pourra ainsi vérifier les résultats contenus dans les *tables d'intensités*, ou déterminer les élémens nécessaires pour en dresser de nouvelles.

il est vrai de dire que ces trois substances réduites en lames de $2^{mm},6$ d'épaisseur et exposées à la chaleur rayonnante d'un corps chauffé à 390° donnent une transmission nulle ou inférieure à $\frac{1}{200}$ de la quantité incidente.

C'est par des opérations analogues que je me suis assuré de la valeur des *limites* que représentent les zéros de transmission.

Maintenant que nous connaissons le degré d'exactitude que comportent les mesures contenues dans notre tableau, nous pouvons passer à l'exposition des conséquences qui s'en déduisent.

Faisons abstraction pour le moment des résultats obtenus sur le sel gemme. L'ordre des transmissions n'a aucun rapport avec le degré de transparence, ainsi que nous l'avons déjà constaté dans la première série d'expériences ; il ne se conserve pas rigoureusement le même lorsque l'on change la source calorifique ; mais chaque substance exposée à l'action successive des quatre rayonnemens offre un ordre de dégradation pareil pour les quantités qu'elle transmet de chacun d'eux, c'est-à-dire que tous ces corps se laissent traverser par des quantités de chaleur d'autant plus faibles que la température de la source rayonnante est moins élevée. Il y a plusieurs cas où les transmissions sont nulles, mais ces cas ne font pas opposition, puisque le zéro n'est jamais suivi de transmissions appréciables.

Le même principe s'observe sur tous les liquides que j'ai pu soumettre à l'expérience. On se rappellera que dans ma manière d'opérer les rayons de chaleur avant de parvenir à la couche liquide doivent traverser une lame de verre. Or cette substance devient de plus en plus interceptante à mesure que l'on se sert de sources à tem-

pérature moins élevée, et exerce en conséquence sur les rayons calorifiques le même effet que produirait, relativement à la lumière, un écran d'une transparence variable. Le procédé que j'ai employé dans mon premier Mémoire ne pouvait donc servir à déterminer les rapports exacts des transmissions calorifiques par les mêmes liquides lorsqu'on change la source rayonnante; mais il était possible d'en tirer parti pour constater dans le plus grand nombre de cas la loi générale de décroissement que nous venons de trouver relativement aux corps solides.

En effet, supposons qu'une grosse lame de verre étant soumise à l'action successive d'une quantité égale de chaleur provenant de nos quatre sources donne pour transmissions

30 18 2 0

Le verre étant creusé en forme de parallélipipède à parois parallèles aux faces de la lame, et la cavité remplie d'un liquide donné, admettons que les transmissions du système deviennent toutes respectivement inférieures aux précédentes, et se réduisent par exemple à

20 8 1 0

on en concluera immédiatement que le liquide agit sur les rayons calorifiques d'origine différente de la même manière que son enveloppe; c'est-à-dire qu'il présente un ordre de dégradation pareil à celui du verre, et des corps solides en général. Or c'est précisément ce que m'ont donné les liquides renfermés dans mes vases de verre (1).

---

(1) Dans plusieurs circonstances, je n'ai pu obtenir aucun

Sur vingt-huit cas, il n'y a eu que trois exceptions offertes par le carbure de soufre, le chlorure de soufre et le protochlorure de phosphore où les transmissions n'ont pas changé après la substitution du liquide au verre. Il m'a donc été impossible de décider d'abord si ces trois substances se comportent à la manière des autres corps, car si elles avaient agi même en sens inverse, pourvu que leur moindre transmission eût été égale à 30, on aurait obtenu le même résultat; mais selon toutes probabilité ces trois anomalies ne sont qu'apparentes, car le

---

signe de transmission, en employant même un rayonnement très énergique. C'est ainsi que l'eau qui transmet six à sept centièmes des rayons provenant de la lampe Locatelli, intercepte complètement la chaleur des trois dernières sources. En calculant la limite d'erreur pour le cas le plus défavorable à l'interception, j'ai trouvé $\frac{1}{616}$: la source était alors très rapprochée du liquide, et une couche égale d'huile chassait l'index du galvanomètre à plusieurs degrés de déviation. Donc, si l'eau se laisse traverser par la chaleur rayonnante des corps chauffés jusqu'à l'incandescence, ou portés à des températures inférieures, la partie transmise doit être moindre que $\frac{1}{616}$ de la quantité incidente. Je parle ici d'une couche de 3 à 4 millimètres, car il est possible et même très probable que des couches beaucoup plus minces soient quelque peu perméables à ces espèces de rayons. C'est ainsi que nous avons vu un verre de $0^{mm},07$ d'épaisseur transmettre $\frac{12}{100}$ des rayons émanés de l'eau bouillante, tandis qu'une lame d'un seul millimètre d'épaisseur les interceptait complètement. Mais comme pour comparer des transparences diverses, il faut opérer sur une certaine épaisseur de chaque milieu (car les substances les plus opaques deviennent diaphanes lorsqu'elles sont suffisamment amincies), de même pour juger du rapport des transmissions calorifiques par différens corps, on doit éviter autant que possible d'employer des

chlorure de soufre, le carbure de soufre et le protochlorure de phosphore étant très perméables à la chaleur rayonnante, il arrivera relativement à ces trois liquides renfermés dans les vases de verre ce qui se produit en les remplaçant par de la chaux fluatée bien pure : les transmissions du système conservent leur propres valeurs 30, 18, 2, 0, quoique la chaux fluatée soit elle-même soumise à la loi générale.

Ainsi la chaleur rayonnante des différentes sources est absorbée en proportions plus ou moins grandes en traversant les corps diaphanes, solides ou liquides; mais pour le même corps, l'absorption croît constamment lorsque la température de la source diminue.

Les choses se passent de toute autre manière à l'égard des rayons lumineux. En effet, que l'on regarde à travers une lame de verre la flamme la plus vive ou une substance phosphorescente quelconque : si la lame est bien pure, son interposition ne produira aucun effet sensible, et les images conserveront les rapports d'intensité qu'elles avaient lorsqu'on les observait directement. La pâle lueur phosphorique souffre donc dans

---

lames excessivement minces; ou du moins si on est contraint de s'en servir dans quelques circonstances particulières, il faut que les épaisseurs des substances que l'on compare soient parfaitement égales, car dans cet état d'exiguité, la moindre différence d'épaisseur pourrait altérer l'ordre de perméabilité et faire attribuer une plus grande transparence calorifique aux substances qui sont douées de cette propriété à un moindre degré. C'est là probablement la cause de l'erreur de quelques physiciens qui ont cru pouvoir déduire de leurs expériences que l'eau était plus diathermane que le verre.

l'intérieur de l'écran de verre la même absorption que la forte lumière de la flamme.

Les corps sur lesquels j'ai expérimenté sont pris indistinctement dans les trois règnes de la nature; il y en a de cristallisés et d'amorphes, de solides et de liquides, de naturels et d'artificiels; et cependant ils agissent tous dans un ordre semblable sur les rayons des diverses sources de calorique. Cette constance dans le mode d'action, malgré de si grandes différences de constitution physique et chimique, n'indique-t-elle pas que cette loi de dégradation tient à la nature même de la chaleur?

Il ne faudrait pas toutefois en conclure qu'il n'existe pas de corps offrant un passage également libre à toute sorte de rayons calorifiques. En effet, on voit par le tableau qu'une plaque de sel gemme de 2^{mm} d'épaisseur, exposée aux rayonnemens de la flamme, du platine incandescent, du cuivre chauffé à 390, ou de l'eau bouillante, transmet toujours 92 rayons sur 100.

La même constance de transmission s'observe enopérant sur des sources d'une température encore plus faible que celle de l'eau en ébullition; telles par exemple que des vases contenant ce liquide chauffé à 40 ou 50 degrés. Elle se vérifie encore sur des morceaux de sel gemme ayant 15 ou 20 millimètres d'épaisseur. J'ai mis toutes les plaques de sel dont je pouvais disposer les unes à côté des autres : elles formaient une épaisseur totale de 86 millimètres. La quantité de chaleur transmise par cette série de plaques est devenue alors beaucoup plus faible que $\frac{92}{100}$, à cause du grand nombre de réflexions; mais elle a été toujours invariable pour les quatre sources. Entre ces limites d'épaisseur, *le sel gemme se comporte*

donc réellement, par rapport à la chaleur rayonnante, comme le verre et les corps diaphanes incolores en général le font relativement à la lumière.

Cela posé, il est clair que, si chaque substance contenue dans le tableau agissait comme le second échantillon de sel gemme, c'est-à-dire si elle ne faisait que transmettre la chaleur en proportion moindre que $\frac{92}{100}$, mais égale pour toute sorte de rayonnement, il est clair, dis-je, que toutes ces substances constitueraient pour la chaleur rayonnante ce que sont pour la lumière les corps diaphanes *plus ou moins rembrunis.* Mais elles se laissent traverser par les rayons de certaines sources, et en interceptent d'autres : elles agissent donc sur la chaleur *comme les milieux colorés sur la lumière* (1).

---

(1) Il paraît que M. Brewster était parvenu dernièrement à la même conclusion en partant des seules expériences de Delaroche et de Seebeck sur la transmission à travers le verre et sur la distribution de la chaleur dans les spectres solaires provenant de différens prismes (voir l'ouvrage intitulé : *Report of the first and second meetings of the British association for the advancement of science;* London, 1833, p. 294). Mais ces expériences ne prouvaient pas que les rayons de chaleur en traversant les corps y souffrent une *véritable absorption intérieure analogue à celle de la lumière;* elles étaient loin de prouver surtout que cette force absorbante, variable pour chaque substance avec la température de la source calorifique, *pouvait,* dans quelques cas particuliers, *devenir constante et tout-à-fait semblable à l'action des milieux diaphanes incolores sur les rayons lumineux.* D'après cela on peut dire que la déduction de M. Brewster était encore prématurée; aussi l'illustre physicien d'Édimbourg appuyait-il ses conjectures sur une supposition erronée, savoir, que l'eau exerce la même force absorbante sur

Qu'arrive-t-il, en effet, lorsqu'on expose successivement le même verre coloré à des lumières de différente couleur? Les lumières qui possèdent la même teinte que le verre passent en abondance, les autres sont presque totalement interceptées.

Ces analogies nous conduisent donc à considérer les rayonnemens des différentes sources de chaleur comme n'étant pas de nature identique, et cela paraît suffisamment prouvé par le seul fait de la transmission calorifique variable pour le verre, le spath d'Islande ou un corps diathermane quelconque avec la température du foyer rayonnant.

Ainsi l'eau bouillante, le cuivre à 390°, le platine incandescent et la flamme d'huile seront pour nous des sources de chaleur *plus ou moins colorée*, c'est-à-dire des sources donnant chacune une plus grande quantité

---

toutes sortes de rayons calorifiques. En effet, l'expérience conduit à la conséquence opposée ; nous en avions déjà donné une preuve pour la chaleur solaire dans l'action diverse d'une couche d'eau sur les températures distribuées sur chaque bande du spectre solaire, action tellement différente de l'un à l'autre rayon que toute la chaleur de la lumière violette traverse le liquide sans subir aucune diminution sensible, tandis que la chaleur obscure de la bande isotherme du violet est totalement absorbée (*Ann. de Chimie et de Phys.*, décemb. 1831), et nous venons de voir dans la note précédente que des phénomènes analogues se reproduisent sur les rayonnemens des sources terrestres, car une masse d'eau de quelques millimètres d'épaisseur ne livre passage qu'à une très petite portion de la chaleur rayonnante des corps enflammés et intercepte les rayons calorifiques de toute autre origine.

de rayons calorifiques d'une certaine qualité; mais la flamme fournira des rayons de toute espèce, comme elle donne de la lumière de toutes les couleurs.

Les corps se partageront en diathermanes et athermanes (1). Les diathermanes se subdiviseront en deux genres, *universels* et *partiels*. Le premier de ces genres, qui est l'analogue des milieux incolores, sera formé par une seule substance, le sel gemme; le second, qui correspond aux milieux colorés, renfermera tous les corps compris dans notre tableau, plus les liquides et les substances diaphanes en général.

Quant à la classe des corps athermanes, j'avais cru d'abord que toute substance qui interceptait complètement la lumière interceptait aussi la totalité de la chaleur rayonnante. Cela se vérifie, en effet, pour le plus grand nombre de cas; mais des expériences postérieures m'ont prouvé que des plaques de mica noir et de verre noir, arrêtant complétement la lumière solaire la plus intense, donnent encore des transmissions calorifiques très marquées. Voici les résultats :

---

(1) Athermane, par opposition à diathermane, signifie évidemment corps opaque pour la chaleur. J'adopte cette dénomination pour la seule facilité du langage et sans y attacher aucun sens absolu; car comme il n'y a pas de corps qui, réduit en lame extrêmement mince, ne devienne tant soit peu transparent, je pense de même que toutes les substances dans un état de grande exiguité se laissent traverser par quelques rayons de chaleur.

	TRANSMISSIONS SUR 100 RAYONS DE CHALEUR PROVENANT			
	de la lampe Locatelli.	du platine incandescent	du cuivre noirci chauffé à 390°.	du cuivre noirci chauffé à 100°.
Verre noir (épaisseur 1^{mm})	26	25	12	0
Idem (épaiss. 2^{mm})	16	15,5	8	0
Mica noir (épaiss. $0^{mm},6$)	29	28	13	0
Idem. (épaiss. $0^{mm},9$)	20	20	9	0

Le mica noir et le verre de même couleur, quoique parfaitement opaques, sont donc diathermanes, mais diathermanes partiels, puisqu'ils laissent passer certains rayons de chaleur et en interceptent d'autres.

Observons, en outre, que ces deux substances transmettent des quantités à peu près égales de la chaleur provenant du platine incandescent et de la flamme d'huile. Dès mes premières expériences sur la transmission des corps opaques, je trouvai que les rayons du platine incandescent passent à travers une lame de verre noir en plus forte proportion que ceux d'une lampe d'Argant : or, comme il arrive précisément le contraire pour les verres transparens et autres corps diathermanes, je crus d'abord que, pour ce cas particulier du verre noir, la variation dans la quantité de chaleur transmise se faisait en sens inverse de la température de la source rayonnante (1). Mais je ne tardai pas à m'apercevoir de

(1) Bulletin de la Société philomatique. Juillet 1833.

mon erreur, car, en exposant deux plaques de verre, l'une incolore, l'autre noire opaque, d'abord aux rayons immédiats de la lampe Locatelli, ensuite aux rayons qui ont traversé un écran de verre ordinaire, on trouve que, si la transmission de la première lame augmente, ainsi que nous l'avons déjà remarqué dans le premier Mémoire, celle de la seconde *diminue*. Donc les variations opposées que présentent les valeurs des transmissions des verres noir et blanc, par rapport aux rayonnemens comparés de la lampe d'Argant et du platine à l'état d'incandescence, ne proviennent pas d'une action propre des sources calorifiques sur les deux corps, mais d'une modification particulière qu'exerce l'écran cylindrique ou la cheminée de verre que porte la lampe d'Argant sur les rayons calorifiques qui la traversent, modification qui change leur faculté de transmission ultérieure, et les rend susceptibles de passer à travers les corps en quantité plus ou moins grande que dans leur état naturel.

Nous verrons bientôt que presque tous les écrans produisent des effets analogues.

La similitude entre l'action exercée sur la chaleur rayonnante par le verre et les corps transparens en général, et l'action des milieux colorés sur la lumière, est confirmée par tous les phénomènes de transmission que nous avons observés, et se soutient jusque dans les moindres détails.

En effet, nous avons vu que les rayons calorifiques lancés par la flamme d'une lampe d'Argant diminuent considérablement d'intensité en pénétrant dans l'intérieur d'une grosse pièce de verre incolore, et souffrent

ensuite des pertes décroissantes à mesure qu'ils s'éloignent de la surface d'entrée. Or, la même chose arrive en exposant à la lumière blanche un corps transparent coloré, un liquide rouge par exemple, car alors presque tous les rayons, bleus, verts, jaunes, etc., qui entrent dans la composition de cette lumière, sont absorbés plus ou moins rapidement par les premières couches du liquide, et les rayons rouges parviennent seuls à une certaine profondeur.

On sait aussi, par les expériences de Delaroche et d'autres physiciens, que la chaleur rayonnante qui a traversé une lame de verre et subi une certaine perte, souffre en passant au travers d'une seconde lame une perte proportionnellement moindre que la première. C'est ainsi que la lumière blanche incidente s'affaiblit considérablement en passant par la première plaque d'une substance colorée, tandis que la lumière colorée émergente traverse une seconde plaque de la même substance sans souffrir presque aucune diminution d'intensité.

En exposant successivement une lame donnée d'un corps diaphane à des quantités égales de rayons calorifiques d'origine différente, on a vu leur transmission varier avec la température de la source, c'est-à-dire avec la nature des rayons lancés ; on a vu, en outre, que les différences d'une transmission à l'autre diminuent à mesure que l'on emploie des lames plus minces, et deviennent sensiblement nulles ou tendent à le devenir à une certaine limite d'épaisseur. Tous ces effets se reproduisent sur les lumières de différente couleur transmises par un milieu coloré; car, si le milieu est rouge, il passe des quantités de lumière d'autant plus grandes qu'il y a

dans chaque rayonnement une plus forte proportion de rayons rouges : les autres sont plus ou moins absorbés. Mais les quantités de lumière transmises se rapprochent d'autant plus de l'égalité, que l'épaisseur à traverser est moindre. En effet, les milieux colorés pâlissent en perdant de leur masse, et ne retiennent plus aucune teinte sensible lorsqu'ils sont suffisamment amincis; c'est-à-dire qu'ils se laissent alors traverser indistinctement par toute sorte de rayons lumineux.

Enfin, nous avons plusieurs fois remarqué les grandes différences qui existent entre les transmissions calorifiques des substances diaphanes. Mais ce fait curieux, qui constitue pour ainsi dire la base de nos recherches, n'a plus rien d'étonnant dès que l'on est forcé d'admettre dans les corps transparens et incolores une action sur la chaleur semblable à l'action des milieux colorés sur la lumière ; car, comme l'intensité de la couleur décide du degré de transparence, c'est-à-dire du nombre de rayons lumineux qui passent à travers les substances colorées, de même l'intensité de cette espèce de *teinte calorifique invisible* que possèdent les corps diaphanes déterminera la quantité plus ou moins grande de chaleur transmise (1).

Nous verrons bientôt des analogies encore plus frap-

---

(1) En voyant que toutes les substances contenues dans le tableau, le sel gemme excepté, agissent dans un ordre de dégradation semblable sur la chaleur rayonnante des différentes sources, on pourrait en déduire au premier abord qu'elles appartiennent à la *même espèce* de diathermanes partiels, c'est-à-dire qu'elles peuvent se comparer à des milieux colorés de même

pantes entre les deux phénomènes, en étudiant les modifications que souffrent les rayons calorifiques dans leur passage de l'un à l'autre écran. Mais, avant de quitter le sujet actuel, arrêtons-nous quelques instans sur les applications que l'on peut faire des propriétés calorifiques du sel gemme.

Le verre est une substance très peu diathermane, surtout lorsqu'il s'agit des sources à basse température. On ne pouvait donc employer les lentilles et les prismes ordinaires pour vérifier si la chaleur rayonnante subit des changemens de direction analogues à ceux de la lumière, en pénétrant dans l'intérieur des milieux refringens : aussi les physiciens qui s'occupèrent de cet objet parvinrent à des résultats très peu marqués, et en tirèrent souvent de fausses conséquences. Sheele assurait « que

---

teinte. Cette conclusion n'est point permise, un exemple suffira pour le montrer : soit *a* l'espèce de rayons que transmet le milieu *A*, *b* celle qui est transmise par le milieu *B*, et *c* les rayons interceptés par *A* et par *B*. Supposons une source calorifique qui sur 100 rayons incidens donne 30 *a*, 30 *b* et 40 *c*; il est clair que les milieux *A* et *B* intercepteront tous les deux 70 parties de chaleur et en transmettront 30. Cependant les rayons émergens de *A* seront différens de ceux qui sortent de *B*. En supposant une seconde source de chaleur qui donne 20 *a*, 20 *b* et 60 *c*, on aura 80 pour la quantité interceptée et 20 pour la quantité transmise dans l'un et l'autre cas. La transmission serait 10 et l'interception 90 si la source donnait 10 *a*, 10 *b* et 80 *c*. Ainsi deux substances exposées aux divers rayonnemens peuvent fournir des transmissions calorifiques, non seulement variables selon le même ordre de dégradation, mais égales dans toutes leurs périodes de variation, quoique les rayons émergens de chacune d'elles soient de nature différente.

« l'on peut bien former devant le feu des points clairs « avec des verres ardens, mais qui n'ont pas la moindre « chaleur (1). » Des expériences soignées ont prouvé, plus tard, qu'un thermomètre monte de quelques degrés lorsqu'on le place au foyer d'une lentille exposée au rayonnement des flammes et des corps incandescens (2). Mais comme alors la chaleur est lumineuse, et que l'on n'observe plus aucun effet bien prononcé, si on opère sur de la chaleur obscure, on en déduisit que l'élévation de température provenait de la lumière absorbée par le thermomètre, et que la chaleur rayonnante isolée n'était point susceptible de réfraction. On se serait confirmé bien davantage dans cette opinion en voyant le cristal de roche, le spath d'Islande, l'alun et autres corps transparens, façonnés en lentilles, se comporter d'une manière analogue au verre; et cependant on aurait eu tort d'attribuer à l'agent ce qui n'était dû qu'à la structure particulière de toutes ces substances. Pour s'en convaincre, il suffit d'opérer avec une lentille de sel gemme; car alors le thermomètre focal indique toujours une élévation notable de température, quand même la chaleur rayonnante est totalement séparée de la lumière. Mais on a voulu expliquer l'effet des lentilles par un échauffement inégal de leurs différentes parties. On a dit que la chaleur s'accumule vers le centre, que les bords se refroidissent promptement à cause de leur peu d'épaisseur, et qu'il n'est pas étonnant, d'après

---

(1) Scheele, *Traité de l'air et du feu*, Paris, 1778, § 56.

(2) W. Herschell et Brande, *Transactions philosophiques*, années 1800 et 1820.

cela, de voir le thermomètre monter plus rapidement lorsqu'il se trouve placé sur le prolongement de l'axe de la lentille, que, dans toute autre direction (1) : resterait toujours à expliquer, dans cette hypothèse, pourquoi l'expérience ne réussit plus de même en remplaçant le sel par l'alun ou par toute autre substance diaphane. Mais, comme on pourrait encore s'appuyer sur des différences présumées entre les conductibilités de ces corps ou entre leurs pouvoirs absorbant et émissif, je crois qu'il est préférable de constater d'abord la réfraction des rayons obscurs sans faire usage des lentilles.

A cet effet je dispose, à une certaine distance de la pile thermo-électrique et hors de la direction de son axe, la lame de cuivre chauffée à 390° par la lampe alcoolique, ou mieux encore le récipient rempli d'eau en ébullition. La pile étant logée au fond d'un tube en métal intérieurement noirci, les rayons de chaleur obscure lancés par le récipient, dans une direction oblique à l'axe, ne peuvent parvenir au corps thermoscopique, et l'index du galvanomètre reste parfaitement immobile. Les choses étant dans cet état, je prends un prisme de sel gemme et je le fixe à l'entrée du tube, ayant son axe vertical et l'angle refringent tourné du côté de l'angle que forme la ligne conduite de la source à l'extrémité du tube (voir la fig. 2). Une forte déviation se manifeste aussitôt dans le galvanomètre. Les rayons de chaleur entrent donc dans le tube par l'action du prisme.

Pour montrer que l'effet est réellement dû à la réfraction, et non pas à l'échauffement du sel, il suffit de re-

---

(1) *Philos. Trans. of London*, vol. 106.

tourner l'angle refringent en sens contraire; car alors l'aiguille retombe immédiatement à zéro, malgré la présence du prisme.

L'expérience réussit également bien avec la chaleur de la lampe ou du platine incandescent. *Les rayons calorifiques de toute origine sont donc susceptibles de réfraction comme les rayons lumineux.*

Mais, d'après les analogies, chaque espèce de chaleur possédera, comme chaque espèce de lumière, une réfrangibilité différente; de manière qu'en laissant le prisme dans la position où il se trouve et en changeant la source rayonnante, on devrait être obligé de changer en même temps l'angle que forme l'axe de la pile avec la direction des rayons, afin d'obtenir l'effet cherché sur le galvanomètre. Cependant, si on essaie de vérifier une telle conjecture, on ne parvient à aucun résultat décisif. Cela se conçoit aisément, lorsqu'on réfléchit que l'ouverture du tube a un certain diamètre et qu'elle est placée tout près du prisme, en sorte que les rayons réfractés sous des angles peu différens peuvent toujours parvenir sur la pile, sans qu'il soit nécessaire de donner une inclinaison plus ou moins grande à l'axe du tube.

Mais voici une autre disposition au moyen de laquelle, si on ne peut mesurer exactement la réfrangibilité de chaque espèce de rayons calorifiques, on prouve du moins que l'angle de réfraction varie avec la nature de la source rayonnante.

J'ai pris un cercle gradué *ABC* (fig. 3) de 22 pouces de diamètre, portant une règle *CD* en guise de rayon mobile, à l'extrémité de laquelle je fixais une pile thermo-électrique *M* de 15 couples, disposés dans

une même ligne perpendiculaire au plan du cercle.

Cet appareil étant placé horizontalement sur une table, on ramena le centre *C* à une petite distance au-dessous d'un prisme vertical *N* de sel gemme, de manière que lorsque la règle *CD* se trouvait convenablement disposée, le faisceau de chaleur réfractée tombait sur tous les points de la pile linéaire.

En établissant les communications électriques avec le galvanomètre et en promenant la règle sur l'arc gradué, on déterminait facilement le point où la déviation de l'index magnétique arrivait à sa plus grande valeur; puis on changeait la source rayonnante, en laissant tout le reste dans le même état. Alors on avait une action calorifique plus ou moins forte que la précédente; mais pour obtenir le maximum d'effet, on était obligé de faire glisser la règle dans l'un ou l'autre sens. Ainsi, par exemple, lorsque je commençais l'expérience avec le platine incandescent, c'est-à-dire lorsque j'avais trouvé la position correspondante de la pile qui donne la plus grande déviation dans le galvanomètre, il fallait pousser la règle de deux lignes environ vers *B*, du côté où se portent les rayons plus réfrangibles, si je substituais à cette source la lampe Locatelli; et j'étais obligé de faire marcher la règle de trois lignes vers *A*, dans le sens des rayons moins réfrangibles, si je mettais à la place du platine incandescent la lame de cuivre chauffée à 390°. Quant à la chaleur de l'eau bouillante, elle donnait ici une action trop faible pour pouvoir la comparer à celles des autres sources.

La réfraction des rayons calorifiques et leur transmission constante à travers le sel gemme étant bien con-

statées, on voit de suite tout le parti que l'on peut tirer de cette substance dans l'étude de la chaleur rayonnante.

En effet, s'agit-il de propager à de grandes distances l'action d'un corps chaud de petites dimensions? On le fixera au foyer d'une lentille de sel gemme, qui réfractera les rayons calorifiques et les fera sortir parallèlement à l'axe en formant un vrai *phare de chaleur*. Veut-on rendre sensibles des rayons extrêmement faibles de chaleur lancés par une source quelconque? On les recevra sur une lentille de même substance, au foyer de laquelle on placera un corps thermoscopique. Par ce moyen on peut obtenir, sur un simple thermomètre différentiel à petites boules, des signes très marqués de la chaleur qui part d'un vase fort éloigné, contenant de l'eau tiède. En peu de mots, le sel gemme façonné en lentilles et en prismes exerce sur les rayons calorifiques des actions totalement analogues à celles que les instrumens d'optique produisent sur les rayons lumineux. Il constitue donc le *véritable verre* de la chaleur rayonnante, le seul que l'on doive employer dans l'appréciation des effets d'intensité. Tous les autres corps transparens ne sont que des substances diathermanes partielles, incomplètes, qui interceptent entièrement certains rayons calorifiques. On conçoit, d'après cela, le grave inconvénient dans lequel sont tombés tous les physiciens qui ont voulu étudier la composition de la chaleur solaire avec des prismes ordinaires de flint, de crown, d'eau, d'alcool ou d'autre corps diaphane : c'était absolument comme si on prétendait analyser la lumière du soleil au moyen d'un prisme formé avec un verre coloré.

Des propriétés que possèdent les rayons calorifiques immédiatement transmis par les corps.

La chaleur rayonnante, qui a traversé une lame de verre, se transmet en plus grande proportion par une seconde lame de même substance et de même épaisseur; les rayons qui sortent de la seconde lame passent en plus grande proportion par une troisième, et ainsi de suite. Les pertes que les rayons calorifiques éprouvent dans cette succession d'écrans, rapportées aux quantités de chaleur incidente sur chaque lame, forment donc une série décroissante; mais la différence de l'un à l'autre terme de cette série diminue successivement, et tend par conséquent à disparaître à une limite plus ou moins éloignée; de manière qu'après un certain nombre d'écrans, la perte que les rayons souffriront dans les écrans suivans, rapportée à la quantité de chaleur qui tombe sur chacun d'eux, devra se réduire à une quantité constante.

Les mêmes phénomènes se reproduisent dans une masse continue, c'est-à-dire, que, si l'on suppose un morceau de verre partagé par la pensée en plusieurs couches égales, et que l'on mesure la perte éprouvée par la chaleur rayonnante dans la traversée de chaque couche, on lui trouvera une valeur d'autant plus faible que la distance de la couche à la surface par où entrent les rayons sera plus grande, et on verra en même temps que les pertes tendent à devenir constantes vers une limite dépendante de l'épaisseur des couches. Nous avons déjà constaté une partie de ces résultats dans le Mémoire

précédent, et il est facile de les vérifier pour les sources que nous employons dans les recherches actuelles, moyennant les nombres qui représentent les transmissions des lames de verre contenues dans le premier tableau (1).

La seule différence que l'on observe entre la transmission par le milieu continu ou par les écrans détachés consiste dans la valeur des pertes, qui, pour une épaisseur donnée, se trouvent plus fortes, relativement aux

---

(1) Imaginons l'écran de 8 millimètres divisé par la pensée en sept couches ayant pour épaisseurs respectives les différences entre deux lames consécutives (Voir le tableau p. 342). Les quantités de chaleur incidente sur ces couches dans le cas du rayonnement de la lampe Locatelli sont :

100 77 54 46 41 37 35 33,5

et les quantités perdues dans les traversées successives,

23 23 8 5 4 2 1,5.

Or les pertes moyennes pour un centième de millimètre de chaque couche seront

$\frac{23}{7}$ $\frac{23}{43}$ $\frac{8}{50}$ $\frac{5}{100}$ $\frac{4}{200}$ $\frac{2}{100}$ $\frac{1,5}{100}$

ou

3,286 0,535 0,160 0,050 0,020 0,010 0,007

Donc les pertes subies par les rayons de la lampe dans le premier centième de millimètre de chaque couche, rapportées aux quantités de chaleur incidente, auront les valeurs

$\frac{3,286}{100}$ $\frac{0,535}{77}$ $\frac{0,160}{54}$ $\frac{0,050}{46}$ $\frac{0,020}{41}$ $\frac{0,010}{37}$ $\frac{0,007}{35}$

savoir

0,0328 0,0070 0,0030 0,0011 0,0005 0,0003 0,0002

En effectuant des calculs analogues, on trouvera pour les pertes

écrans détachés, à cause des réflexions produites sur chaque surface de séparation.

Ces faits ne peuvent nous surprendre après l'idée que nous nous sommes formée de l'action que les substances

---

subies par les rayonnemens du platine incandescent et du cuivre chauffé à 390° les deux séries

0,0614	0,0081	0,0032	0,0019	0,0010	0,0005	0,0003
0,0943	0,0155	0,0050	0,0022	0,0014	0,0010	0,0008

Or les différences de l'un à l'autre terme de chaque série sont

0,0258 0,0040 0,0019 0,0006 0,0002 0,0001

pour la première,

0,0523 0,0049 0,0013 0,0009 0,0005 0,0002

pour la seconde,

0,0780 0,0105 0,0028 0,0008 0,0004 0,0002

pour la troisième.

Quant à la quatrième source, il est inutile d'en parler, car ses rayons s'éteignent complètement à la distance d'un millimètre.

Ainsi, malgré l'inégalité des accroissemens de distance de la seconde et de la troisième couche à la surface d'entrée, on observe encore dans les trois séries les deux principes que nous avons énoncés, savoir : 1° le décroissement des pertes, 2° la tendance de ce décroissement vers une limite où la perte devient constante; mais pour chaque cas particulier, les points du milieu où les rayons commencent à souffrir cette action constante sont évidemment placés à une distance déterminée de l'origine. Donc en partageant le verre en couches égales, la limite du décroissement des pertes arrivera d'autant plus tard que les couches seront plus nombreuses, c'est-à-dire moins épaisses. Voilà pourquoi la limite de chaque série où les pertes deviennent constantes dépend, ainsi que nous l'avons annoncé, de l'épaisseur des couches élémentaires.

diaphanes exercent sur la chaleur rayonnante ; car les sources calorifiques lancent toujours une quantité plus ou moins grande de rayons hétérogènes pour ainsi dire à la *teinte calorifique* du verre, qui s'éteignent successivement par l'action absorbante de la matière qui compose le milieu continu ou les écrans détachés, jusqu'à ce que les seuls rayons homogènes à cette *teinte* restent. Or, ceux-ci doivent souffrir une perte plus ou moins faible, mais constante pour des couches d'égale épaisseur, comme cela arrive, à l'égard de la lumière, pour les rayons rouges dans un milieu de même couleur, et pour les rayons blancs dans un milieu diaphane incolore.

Ce que nous disons du verre s'applique à toute autre substance diathermane partielle.

La transmission calorifique par une série d'écrans homogènes est donc absolument de même nature que celle qui se produit dans l'intérieur d'un milieu continu ; transmission que nous avons déjà examinée, et qui ne présente rien de contraire, ainsi qu'on vient de le voir, à son analogie avec la transmission lumineuse par les milieux colorés.

Il y a cependant un cas particulier où deux écrans homogènes se comportent d'une manière si singulière à l'égard de la lumière, qu'il devient très intéressant d'examiner s'il ne se passe rien d'analogue pour le calorique.

Tout le monde connaît les phénomènes optiques que présentent la plupart des plaques de tourmaline taillées parallèlement à l'axe de cristallisation. Si ces plaques sont superposées, et les axes dirigés dans le même sens, la lumière passe en quantité notable ; elle est totalement

interceptée lorsque les axes se trouvent croisés à angle droit. Ces propriétés qui dérivent, comme on sait, de la polarisation de la lumière dans l'intérieur des plaques, ont-elles lieu également à l'égard des rayons calorifiques? en d'autres termes, la chaleur rayonnante est-elle susceptible de se polariser en traversant les plaques de tourmaline?

Pour le savoir, j'ai pris deux lames de cuivre carrées de même dimension; j'ai pratiqué à leur centre une ouverture pareillement carrée, dont les côtés étaient parallèles à ceux de la lame, et la longueur commune égale à la moindre largeur des deux plaques polarisantes; j'ai ensuite ajusté avec de la cire molle une tourmaline sur chaque ouverture en tenant l'axe parallèle à l'un des côtés. Ces deux lames étant superposées, il est évident que la lumière devait se transmettre, ou non, à travers les tourmalines, selon que l'on rendait le même côté d'une lame parallèle ou perpendiculaire à l'un des côtés de l'autre. Cependant le système, disposé verticalement sur le support de mon appareil thermo-électrique, et soumis au rayonnement de la lampe ou du platine incandescent, donna constamment la même transmission calorifique, quel que fût le sens relatif des côtés de chaque lame.

Pour mettre le fait dans toute son évidence, on portait l'indication du galvanomètre à 18 ou 20°, et on laissait la communication calorifique établie pendant que l'on faisait poser successivement une des lames sur ses différens côtés; on voyait alors la flamme ou le platine incandescent disparaître et apparaître alternativement, tandis

que l'aiguille aimantée se maintenait toujours au même degré de déviation.

Cette expérience a été répétée un grand nombre de fois sur plusieurs tourmalines, et en variant l'angle de croisement des axes : elle a toujours donné le même résultat. La quantité de rayons calorifiques transmis à travers les deux plaques polarisantes est donc indépendante de la direction respective que l'on donne à leurs axes de cristallisation ; c'est-à-dire que *la chaleur rayonnante des sources terrestres ne se polarise point par transmission à travers les tourmalines* (1).

---

(1) Ce résultat semble en contradiction avec les expériences de M. Bérard sur la polarisation de la chaleur par réflexion ; mais dans l'ignorance où nous sommes sur la nature des rapports existants entre le calorique et la lumière, rien ne prouve que s'il n'y a pas de chaleur polarisée par la transmission des tourmalines, il ne doive point y en avoir non plus dans la réflexion à la surface du verre. Cependant je dois remarquer que dernièrement d'habiles physiciens ont essayé en vain de polariser les rayons de chaleur par le procédé de M. Bérard. M. Powell annonce qu'en prenant toutes les précautions convenables pour se mettre à l'abri de l'échauffement des glaces et autres causes d'erreur, il n'a jamais pu découvrir la moindre trace de polarisation lorsqu'il opérait avec de la lumière obscure : dans le cas des sources lumineuses *il croit* avoir observé un petit effet perceptible (a small perceptible effect) en faisant passer préalablement les rayons par un écran de verre (Edimbourg, *Journal of Science*, N. S., vol. VI). M. Lloyd a communiqué à la dernière réunion de la Société britannique, pour le progrès des sciences (Cambridge, 1833), de nouveaux résultats qui viennent à l'appui des conclusions que M. Powell a tirées de ses propres expériences.

Passons à l'étude de la transmission par les écrans hétérogènes. Les rayons calorifiques émergens de chaque lame exposée à l'action de la même source, donnent une élévation de température plus ou moins grande en tombant sur le corps thermoscopique de notre appareil; nous en avons déduit que la quantité de chaleur qui passe à travers un écran donné varie avec sa composition et son épaisseur. Mais cette *différence de quantité* est-elle bien la seule qui existe entre les rayons immédiatement transmis par les corps de diverse nature?

Nous allons en juger par les expériences suivantes :

Si l'on fait arriver sur la pile thermo-électrique les rayons de la lampe Locatelli, après qu'ils ont traversé un écran de substance diaphane peu perméable à la chaleur rayonnante, telle qu'une lame d'acide citrique, on obtient un effet assez faible dans le cas ordinaire où l'action totale équivaut à 30° du thermo-multiplicateur; mais on peut l'augmenter en approchant la source de chaleur, ou bien en concentrant les rayons sur la lame par des miroirs métalliques ou des lentilles de sel gemme. Je suppose donc que l'on ait produit à travers l'acide citrique une déviation de 25 à 30° sur le galvanomètre. Les choses étant dans cet état, j'interpose une lame d'alun de manière que les rayons émergens de l'acide citrique soient forcés de la traverser avant de parvenir au corps thermoscopique : l'aiguille aimantée ne descend que de 3 à 4 degrés.

Maintenant je recommence l'opération sur toute autre substance diaphane et incolore différente de l'acide citrique, c'est-à-dire, que je fais varier la distance de la lampe à la pile, jusqu'à ce que j'obtienne encore la

même déviation galvanométrique de 25 à 30° par l'action de la chaleur rayonnante au travers de cette nouvelle substance; puis j'interpose la plaque d'alun. L'index magnétique ne retombe plus de 3 à 4° seulement comme dans le cas de l'acide citrique, mais il s'approche davantage du zéro, et le mouvement rétrograde est quelquefois si prononcé, que l'aiguille vient se placer tout près de sa position naturelle d'équilibre.

Si, au lieu d'alun on employait d'autres substances pour former la lame invariable sur laquelle on fait tomber successivement les rayons qui sortent de chaque corps diaphane, on observerait encore des différences dans les déviations correspondantes du galvanomètre, mais elles seraient en général moins prononcées : c'est ce qui nous a engagé à préférer l'alun.

Voici les résultats calculés en centièmes de la quantité constante de chaleur qui tombe sur la lame d'alun :

Écrans d'où sortent les 100 rayons de chaleur que l'on fait tomber successivement sur la même plaque d'alun.	Nombre de rayons transmis par cette plaque.
Point d'écran,	9
Sel gemme (limpide),	9
Sel gemme (louche),	9
Borate de soude,	11
Feldspath adulaire,	14
Spath d'Islande,	22
Cristal de roche,	25
Verre de glace,	27
Carbonate d'ammoniaque,	31
Chaux sulfatée,	72
Tartrate de potasse et de soude,	80
Acide citrique	85
Alun,	90

On voit que les rayonnemens de même intensité, qui sortent des corps diaphanes et incolores contenus dans le tableau, passent en quantité très différente au travers de la même plaque d'alun. C'est ainsi que les faisceaux de lumière qui sortent de divers milieux colorés se transmettent en proportion plus ou moins grande par une seconde substance transparente, également colorée, selon que la teinte de chaque milieu est plus ou moins analogue à celle de la substance invariable qu'ils doivent traverser.

Les rayons calorifiques sortent donc des écrans diaphanes avec des *qualités* diverses, et possèdent, pour ainsi dire, la *diathermansie* (1) propre à chaque substance qu'ils ont traversée. L'acide citrique, le tartrate de potasse et de soude et la chaux sulfatée donnent des rayons qui passent en abondance par la plaque d'alun; leur diathermansie se rapproche donc beaucoup de celle que possède l'alun. Le verre, le cristal de roche et le spath d'Islande sont évidemment d'une diathermansie différente; car ils ne livrent passage qu'à des rayons moins transmissibles par l'écran invariable. On en peut dire autant du borax, de l'adulaire et du carbonate d'ammoniaque. Quant à la chaleur émergente du sel gemme, limpide ou louche, elle se comporte comme la chaleur

---

(1) Je prends *diathermansie* comme l'équivalent de *coloration* ou *teinte* calorifique, afin d'éviter toute confusion avec les teintes ou couleurs proprement dites. Cette expression m'a été suggérée par M. Ampère, qui n'a cessé de m'assister de ses conseils dans la rédaction de ce Mémoire. Qu'il me soit permis de lui en témoigner ici toute ma reconnaissance.

libre de la lampe; et la raison en est évidente, puisque le sel, agissant également sur les différentes espèces de rayons calorifiques, doit les transmettre toutes, sans altérer le moins du monde leurs propriétés relatives.

Ces faits confirment donc complètement les conclusions que nous avions tirées des expériences précédentes, savoir : 1° que la flamme lance plusieurs espèces de rayons calorifiques; 2° que les corps diaphanes incolores, autres que le sel gemme, exercent une action en vertu de laquelle ils éteignent certains rayons de chaleur, et en laissent passer d'autres, précisément comme le font les milieux colorés sur la lumière.

Ici se présente naturellement une question fort intéressante.

Si la diathermansie, c'est-à-dire, la qualité qui constitue la *teinte* d'un milieu, relativement au calorique rayonnant, est invisible, quel rôle jouent donc les couleurs dans la transmission calorifique ?

Lorsqu'on mesure la quantité de chaleur rayonnante qui traverse un verre coloré, on la trouve *toujours inférieure* à celle que transmet un verre blanc de même épaisseur. La différence est quelquefois très prononcée, quoique n'ayant aucune relation apparente avec l'ordre prismatique de la couleur, ou son intensité. Nous en avons déjà fait la remarque dans le premier Mémoire, et il est facile de s'en convaincre en jetant les yeux sur le petit tableau suivant :

ÉCRANS de verre exposés au rayonnement de la lampe Locatelli. (Épaisseur commune $1^{mm}85$.)	TRANSMISSIONS sur 100 rayons de chaleur.
Verre blanc,	40
— rouge (foncé),	33
— orangé,	29
— jaune (brillant),	22
— vert (pomme),	25
— vert (minéral),	23
— bleu,	21
— indigo,	12
— violet (foncé),	34
— noir opaque,	17

Il y a donc bien certainement une absorption de calorique par l'effet de la matière colorante. Mais cette force d'absorption est-elle élective, c'est-à-dire, semblable à l'action des *teintes calorifiques* invisibles que possèdent les substances diaphanes incolores, ou bien s'exerce-t-elle indistinctement sur toute sorte de rayons? C'est ce que vont nous apprendre des expériences absolument semblables aux précédentes, où l'on a pris des quantités égales de chaleur sortant de différens verres colorés pour les faire passer au travers de la même lame d'alun.

Écrans d'où sortent les 100 rayons de chaleur que l'on fait tomber successivement sur la même plaque d'alun.	Nombre de rayons transmis par cette plaque.
Verre blanc,	27
— rouge,	27
— orangé,	27
— jaune,	27
— vert (pomme),	5
— vert (minéral),	3
— bleu,	27
— indigo,	27
— violet,	27
— noir opaque,	1

Ainsi les rayons émergens des verres rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet, se transmettent à travers la lame d'alun dans la même proportion que les rayons qui sortent du verre blanc; les matières colorantes introduites dans la composition de ces verres ne font donc qu'éteindre une partie du faisceau calorifique qui passait à travers le verre blanc sans altérer d'une manière sensible les rapports de quantité qui existent entre les différentes espèces de rayons qui le composent; elles agissent relativement à la chaleur rayonnante comme le feraient par rapport à la lumière des substances brunes ou noirâtres que l'on délayerait dans un fluide transparent.

Il n'en est plus de même pour les matières vertes ou d'un noir opaque, car leur introduction dans la pâte du verre lui communique la faculté d'arrêter presque tous les rayons susceptibles de se transmettre à travers l'alun.

Or, un tel effet provient d'une certaine modification que la matière colorante verte ou d'un noir opaque imprime à la diathermansie du verre, et nous venons de voir que cette espèce de *coloration calorifique* est invisible et to-

talement indépendante de la coloration proprement dite, puisqu'elle existe dans les corps doués de la plus grande transparence. Il est donc extrêmement probable que les *couleurs* noire ou verte n'entrent pour rien dans le phénomène qui dès lors dépendra de telle ou telle qualité de ces matières colorantes. En effet, j'ai trouvé des verres d'une couleur verte très vive qui produisaient une action beaucoup plus faible que d'autres verres de même teinte, mais doués d'une coloration moins brillante. Les verres qui opèrent le plus efficacement possèdent une teinte vert bleuâtre, d'où il semblerait résulter qu'ils contiennent une assez grande quantité d'oxide de cuivre. Quoi qu'il en soit de cette singulière propriété des verres verts et d'un noir opaque, et de la cause qui la produit, elle n'en est pas moins un fait incontestable que tous les physiciens pourront facilement vérifier : nous en donnerons tout-à-l'heure de nouvelles preuves ; mais auparavant il ne sera peut-être pas inutile de rapporter les résultats fournis par plusieurs substances diathermanes explorées par le même procédé auquel nous avons soumis les verres colorés et les corps diaphanes incolores.

Écrans d'où sortent les 100 rayons de chaleur que l'on fait tomber successivement sur la même plaque d'alun.	Nombre de rayons transmis par cette plaque.
Mica noir opaque,	2
Tourmaline verte,	7
Baryte sulfatée,	12
Chrômate acide de potasse,	14
Mica blanc,	15
Beril,	19
Aigue marine,	19
Agate perlée,	24
Agate jaune,	24
Ambre jaune,	30
Gomme,	45

Il y a deux remarques à faire sur ces nombres : 1° que la tourmaline verte et le mica noir se comportent d'une manière analogue aux verres de même couleur; 2° que le béril et l'aigue marine émettent des rayons également transmissibles par l'alun, quoique les couleurs de ces deux espèces d'une même substance soient différentes; il en est de même des deux agates.

On pourra peut-être tirer un parti avantageux de ces faits pour reconnaître certaines substances colorées qui appartiennent aux différentes variétés d'une seule espèce minéralogique.

Nous avons examiné jusqu'ici l'action de l'alun sur une quantité constante de rayons émergens de plusieurs substances diathermanes. Renversons maintenant le problême, et voyons ce qui va arriver lorsqu'on interposera ces substances diverses sur le passage d'un rayonnement invariable sortant de l'alun.

On trouve dans la troisième colonne du tableau suivant les résultats qui m'ont été fournis par ce dernier genre d'expériences. Il est presque inutile de dire qu'on les a obtenus en interposant successivement les différens corps entre l'alun et la pile, après avoir produit dans le galvanomètre la déviation ordinaire de 30° à travers la première substance. J'ai placé dans les colonnes suivantes les valeurs des transmissions que donnent les mêmes corps exposés aux rayons émergens de quatre autres substances différentes de l'alun, savoir : la chaux sulfatée, le chromate acide de potasse, et les verres vert et noir.

Les valeurs naturelles des transmissions calorifiques, c'est-à-dire, les résultats que l'on obtient sous l'action immédiate des rayons de la lampe, sont indiqués par la esconde colonne.

NOMS des SUBSTANCES INTERPOSÉES. (Les plaques qui ne portent pas d'indication spéciale ont pour épaisseur commune 2mm,6.)	TRANSMISSIONS CALORIFIQUES POUR 100					
	Rayons immédiats de la lampe.	Rayons émergens de l'alun. (Epaisseur 2mm,6.)	Rayons émergens de la chaux sulfatée. (Epaisseur 2mm,6.)	Rayons émergens du chrômate de potasse. (Epaisseur 2mm,6.)	Rayons émergens du verre vert. (Epaisseur 1mm,85.)	Rayons émergens du verre noir. (Epaisseur 1mm,85.)
Sel gemme,	92	92	92	92	92	92
Chaux fluatée,	78	90	91	88	90	91
Beril,	54	80	91	66	70	57
Spath d'Islande,	39	91	89	56	59	55
Verre (épaisseur 0mm,5),	54	90	85	68	87	80
Verre (épaiss. 8mm),	34	90	82	47	56	45
Cristal de roche,	38	91	85	52	78	54
Chrômate acide de potasse,	34	57	53	71	28	24
Baryte sulfatée,	24	36	47	25	60	57
Agate blanche,	23	70	78	30	43	17
Feldspath adulaire,	23	23	58	43	50	23
Ambre jaune,	21	65	61	20	13	8
Mica noir opaque (ép. 0mm,9)	20	0,4	12	16	38	43
Agate jaune,	19	57	64	24	35	14
Aigue marine,	19	60	57	26	20	21
Borate de soude,	18	23	33	23	30	24
Tourmaline verte,	18	1	10	14	24	30
Gomme commune,	18	61	52	12	6	4
Chaux sulfatée,	14	59	54	22	9	15
Chaux sulfatée (ép. 12mm),	10	56	45	17	5	0,4
Carbonate d'ammoniaque,	12	44	34	11	6	5
Acide citrique,	11	88	52	16	3	2
Tartrate de potas. et de soude,	11	85	60	15	2	1
Alun,	9	90	47	15	0,5	0,3
Verres colorés. (Épaisseur commune 1mm,85.)						
Verre blanc,	40	90	83	50	67	55
— violet,	34	76	72	42	56	47
— rouge,	33	74	69	41	54	45
— orangé,	29	65	58	36	48	39
— vert pomme,	25	3	20	22	55	50
— vert minéral,	23	1	15	19	52	58
— jaune,	22	49	46	27	35	30
— bleu,	21	47	42	26	34	29
— noir opaque,	16	0,5	18	11	42	52
— indigo,	12	27	26	14	20	17

Plusieurs des résultats numériques contenus dans ce tableau peuvent être vérifiés par le calcul.

En effet, lorsque deux plaques de nature différente sont exposées ensemble au rayonnement de la source, leur position relativement à l'entrée et à la sortie des rayons calorifiques n'influe pas sur la quantité de chaleur qui passe à travers ce système. On le prouve facilement en mettant la première lame à la place de la seconde; car le thermo-multiplicateur, malgré ce changement d'ordre, continue à marquer le même degré de son échelle. Prenons maintenant deux lames qui se trouvent alternativement dans les positions antérieure et postérieure, l'alun et le chromate acide de potasse, par exemple. Ces deux substances, exposées séparément à 100 parties de chaleur rayonnante provenant directement de la source, transmettent 9 et 34. Les quantités de chaleur qui devraient tomber sur chacune des deux lames, afin qu'il en sortît 100 dans l'un et l'autre cas, se calculent facilement par les porportions :

$$9 : 100 :: 100 : x,$$
$$34 : 100 :: 100 : x,$$

qui donnent 1111 pour l'alun et 294 pour le chromate de potasse. Or nous savons par l'expérience que le chromate de potasse, exposé à 100 rayons sortant de l'alun, transmet 57, et que l'alun exposé à 100 rayons sortant du chromate de potasse transmet 15.

Mais l'ordre de succession n'exerce aucune influence sur la transmission du couple; renversons donc le système dans l'un ou l'autre cas seulement. Nous aurons alors les mêmes lames exposées de la même manière aux

deux rayonnemens 1111 et 294 : donc les quantités transmises dans les deux circonstances devront être proportionnelles aux quantités incidentes; ce qui se vérifie effectivement entre les limites d'approximation que comporte la nature des expériences, car on a :

$$54 : 15 :: 1111 : 294.$$

La table contient dix couples qui sont soumis dans les deux sens aux rayonnemens de la source : il y a par conséquent vingt nombres qui doivent satisfaire à des proportions analogues.

Il est clair d'ailleurs que ces calculs exigent que les cinq lames d'où sortent les 100 rayons qui tombent successivement sur toute la série des corps diathermanes soient celles mêmes qui se trouvent indiquées sous les mêmes noms dans la première colonne. Aussi ai-je eu bien soin de satisfaire à une telle condition.

Les corps soumis à la chaleur émergente des écrans n'offrent plus l'ordre de transmission qu'ils présentaient sous l'action immédiate du rayonnement de la lampe. Les changemens survenus n'ont aucune régularité apparente, soit en passant de l'une à l'autre série, soit en ne considérant que les différens termes de la même série. Ainsi le verre, le spath d'Islande et le cristal de roche sont plus diathermanes pour la chaleur émergente des cinq écrans que pour la chaleur directe de la source. L'acide citrique et le tartrate de potasse deviennent plus perméables aux rayons sortant de l'alun et de la chaux sulfatée, et moins perméables aux rayons provenans du verre vert ou noir. Le mica opaque et la tourmaline agissent précisément en sens contraire. Quelques sub-

stances conservent la même perméabilité à la chaleur rayonnante de plusieurs écrans. D'autres enfin éprouvent de si grandes variations qu'elles passent par toutes les phases du phénomène; c'est-à-dire, qu'elles deviennent excessivement d'une transmission moyenne, abondante ou excessivement faible (1).

---

(1) Le changement dans la faculté de transmission ultérieure n'est pas la seule modification que la chaleur rayonnante éprouve en traversant les corps diathermanes : elle devient encore plus ou moins susceptible d'être absorbée en quantité différente par les surfaces noires et blanches. Voici comment on peut s'en assurer par l'expérience.

On prend deux thermomètres d'égale sensibilité, et après avoir peint une des boules en noir et l'autre en blanc, on les expose ensemble à la chaleur rayonnante, tantôt directe, tantôt transmise par une lame de verre. On voit alors les deux thermomètres monter inégalement dans l'un et l'autre cas, mais l'inégalité de leur marche est plus grande dans le cas de la chaleur transmise. M. Powell, à qui l'on doit cette ingénieuse expérience, l'a exécutée sur les rayonnemens calorifiques d'un fer rouge brillant, et d'une lampe d'Argant : les moyennes de plusieurs séries d'observations lui ont fourni pour le rapport d'absorption du thermomètre noir au thermomètre blanc 100 : 78 dans le cas de fer rouge, et 100 : 72 dans le cas de la lampe. Ces rapports devenaient 100 : 50 et 100 : 57 lorsqu'il opérait sur les rayons transmis par la lame de verre. (*Report of the* 1st *and* 2d *meet. of the Brit. assoc. for the adv. of science*, p. 274 et 275.)

J'ai obtenu des données numériques tout-à-fait analogues au moyen du thermo-multiplicateur. La pile de l'appareil fut bien lavée, ensuite blanchie sur l'une des faces, noircie sur l'autre : les deux teintes étaient formées avec du noir de fumée et du blanc d'Espagne délayés dans l'eau gommée. En tournant la pile

Dans toutes ces vicissitudes, le sel gemme agit de la même manière, et transmet constamment 92 rayons sur

---

sur son support on faisait tomber successivement les rayons calorifiques directs ou transmis d'une lampe Locatelli sur les deux surfaces noire et blanche, et l'on observait les indications correspondantes du galvanomètre. Cette méthode expérimentale est d'une exécution prompte et facile : elle a de plus l'avantage de n'exiger qu'un seul corps thermoscopique, ce qui rend les résultats plus comparables que dans le cas où il faut avoir recours à deux thermomètres différens qui possèdent rarement le même degré de sensibilité.

Je vais donner les rapports que j'en ai déduits en l'appliquant à la chaleur directe et transmise par plusieurs lames. L'effet calorifique produit à chaque fois sur la surface noire est représenté par 100.

CHALEUR RAYONNANTE de la lampe Locatelli directe ou transmise par différens écrans.	POUVOIR ABSORBANT DES FACES.	
	noire.	blanche.
Rayons directs de la lampe,	100	80,5
Rayons transmis par le sel gemme,	»	80,5
— l'alun,	»	42,9
— verre incolore,	»	54,2
— « rouge clair,	»	60,6
— « rouge foncé,	»	77,8
— « jaune clair,	»	55,5
— « jaune foncé,	»	63,6
— « vert clair,	»	67,4
— « vert foncé,	»	70,5
— « bleu clair,	»	61,0
— « bleu foncé,	»	66,9
— « violet clair,	»	67,6
— « violet foncé,	»	76,7
— « noir opaque,	»	84,6

Ainsi l'interposition du sel gemme n'exerce aucune influence

100 : il en résulte la proportion inverse, que, si on exposait la série des lames à cent rayons émergens d'une plaque de sel gemme, on aurait, entre les quantités de chaleur transmises, les mêmes rapports que l'on obtient par l'action du rayonnement immédiat ; proposition que j'ai d'ailleurs vérifiée par des expériences directes.

Après ce que nous avons plusieurs fois répété sur le mode d'action des corps diathermanes universels et partiels, il serait superflu de faire remarquer de nouveau

---

dans le rapport des quantités de chaleur absorbées par les deux surfaces; l'alun altère fortement ce rapport, en sorte que la chaleur qui a traversé une lame de cette substance est beaucoup moins absorbable par la surface blanche que la chaleur directe ; le verre incolore opère dans le même sens avec une énergie un peu moindre. Quant aux verres colorés, leur action est d'autant plus faible qu'ils sont doués d'une teinte plus sombre. En effet, la plus grande diminution dans l'absorption de la surface blanche est produite par l'interposition d'un verre jaune, la plus petite, par l'interposition des verres rouge et violet; et, pour chaque couple de lames de même teinte, le moindre effet dérive *constamment* de la lame la plus foncée. Ce décroissement d'action subi par la matière vitreuse à mesure que sa transparence diminue par l'addition de substances colorantes de plus en plus sombres, se continue encore lorsque le verre perd tout-à-fait sa transparence, car la lame de verre noir opaque est celle qui établit la moindre différence d'absorption calorifique entre les deux surfaces noire et blanche. Il faut noter cependant, comme un fait extrêmement remarquable, que les rayons de chaleur, en traversant la lame de verre noir, deviennent plus absorbables par la surface blanche que les rayons immédiats de la lampe, de manière que l'interposition du verre noir exerce sur la chaleur directe un effet contraire à celui qui est produit sur cette même chaleur par l'interposition du verre blanc.

la ressemblance parfaite entre ces faits et les phénomènes analogues que présente la transmission de la lumière par les milieux diaphanes incolores et colorés. Nous nous permettrons une seule observation sur la nature particulière des rayons qui parviennent à traverser certains écrans.

La chaleur émergente de l'alun est interceptée presque totalement par les écrans opaques, et se transmet en abondance par *toutes* les plaques diaphanes incolores; elle ne souffre aucune perte appréciable lorsqu'on fait varier, entre certaines limites, l'épaisseur des lames. Ses propriétés de transmission se rapprochent donc beaucoup de celles de la lumière, et de la chaleur solaire.

Maintenant, portons nos regards sur les rayons qui sortent des deux derniers écrans. Les corps opaques en transmettent près de la moitié; les substances diaphanes les interceptent en quantités très différentes, et les portions transmises diminuent notablement en augmentant l'épaisseur des plaques. Ainsi les rayons émergens du verre noir ou vert jouissent de propriétés de transmissions antagonistes pour ainsi dire des précédentes, et analogues à celles de la chaleur directe de la flamme, mais encore plus marquées, car ils sont presque complètement absorbés par des corps doués de la plus grande transparence.

Je me suis servi de ces derniers faits pour prouver d'une manière très simple que la lumière du soleil contient des rayons calorifiques analogues à ceux qui composent la chaleur rayonnante des sources terrestres.

A cet effet j'introduisis un rayon solaire dans une chambre obscure au travers d'une ouverture bouchée

par un écran de verre vert, et j'exposai à la lumière transmise une des boules noircies d'un thermomètre différentiel très sensible. La colonne liquide descendit de plusieurs degrés ; j'interposai tout près de l'ouverture une lame mince de verre incolore, le liquide revint un peu sur lui-même ; le mouvement rétrograde devint plus prononcé lorsque je substituai à la lame mince un verre de plus grande épaisseur. J'ôtai le verre blanc et je mis à sa place une plaque de sel gemme; la colonne fut repoussée avec force ; elle remonta tout près de sa position primitive lorsque je remplaçai le sel par une lame d'alun très limpide. Il existe donc parmi les rayons calorifiques du soleil de la chaleur semblable au calorique rayonnant terrestre. D'autre part on vient de voir que les rayons de chaleur des flammes terrestres, qui parviennent à traverser une plaque d'alun, souffrent, comme la chaleur solaire, une perte très faible en passant par le verre et autres corps diaphanes ; d'où l'on déduit que, parmi les rayons calorifiques des corps enflammés, on en trouve de semblables à la chaleur du soleil. *Les différences que l'on observe entre les propriétés de transmission des chaleurs terrestre et solaire ne tiennent donc qu'à un simple mélange, en proportions différentes, de plusieurs espèces de rayons.*

Mais revenons à la chaleur émergente des écrans exposés au rayonnement de la lampe.

Nous avons dit que les matières rouge, orange, jaune, bleue, indigo, violette, qui entrent dans la composition des verres de couleur, agissent sur la chaleur rayonnante comme le font, relativement à la lumière, les substances noires introduites dans un milieu coloré ; c'est-à-dire,

qu'elles diminuent la quantité de chaleur transmise par le verre sans en altérer la diathermansie.

Cette proposition étant admise, voici la conséquence qui devrait en résulter lorsque des rayons de différente espèce, tels que ceux qui sortent des cinq écrans contenus dans le tableau, tomberont sur une série de verres colorés. Les transparences calorifiques de ces lames se trouveront toutes augmentées ou diminuées d'une manière proportionnelle à la variation qui se produit dans la diathermanéité du verre blanc. C'est aussi ce qui est arrivé dans nos expériences; car, si on prend les transmissions naturelles des verres blanc, rouge, orangé, jaune, bleu, indigo, violet; et, si on les compare aux transmissions de ces mêmes lames soumises aux rayons émergens de l'un quelconque de nos cinq écrans, on trouvera toujours les mêmes rapports entre les différens termes de chaque série.

Quant aux verres noir et vert, leurs changemens de transmission se font, tantôt dans le même sens de ceux des autres lames, tantôt en sens contraire. Ces irrégularités ne peuvent nous surprendre, car le vert et le noir altèrent la diathermansie naturelle du verre, et le rendent propre à transmettre des quantités de chaleur plus ou moins grandes, selon que les rayons sortans des différens écrans possèdent eux-mêmes une diathermansie plus ou moins analogue à celle que ces deux matières colorantes ont introduite dans la substance vitreuse (1).

---

(1) Dans une note du Mémoire précédent (p. 16), j'ai avancé que, pour l'étude des rayonnemens calorifiques, le thermo-multiplicateur était préférable à tous les anciens appareils thermosco

Conclusion.

Je comptais placer ici quelques réflexions générales sur les hypothèses que l'on a proposées pour expliquer les phénomènes de la chaleur, et sur la question de l'identité du calorique rayonnant et de la lumière ; mais comme nulle part ces deux agens ne sont plus intimement unis

---

piques. Le grand nombre d'expériences que j'ai exécutées depuis au moyen de cet instrument m'ont prouvé jusqu'à l'évidence la vérité de mon opinion. Or, il reste bien des recherches expérimentales à faire, non-seulement dans la classe de phénomènes dont nous avons à peine ébauché l'histoire, mais dans toutes les branches du calorique rayonnant : il est donc désirable pour l'intérêt de la science que les physiciens, qui voudront s'occuper de ces recherches, se munissent d'un thermo-multiplicateur. Malheureusement cet appareil, dans l'état de perfection nécessaire pour de bonnes observations, est du nombre de ceux que l'on ne parvient à faire exécuter soi-même qu'après beaucoup d'essais qui entraînent une grande perte de temps, et qui ne peuvent réussir dans plusieurs localités, faute des moyens nécessaires. Voilà pourquoi j'ai cru convenable de mettre quelque fabricant de Paris en état d'en livrer au public. On en trouvera d'excellens chez M. F. Gourjon, rue des Nonandières, n° 2. La description des moyens ingénieux que cet habile mécanicien a employés pour donner au thermo-multiplicateur les divers perfectionnemens que je désirais y introduire, m'entraînerait trop loin : je me borne donc à indiquer les principaux inconvéniens qui se trouvaient dans les premiers instrumens de ce genre que nous avons présentés à l'Académie des Sciences M. Nobili et moi séance du 5 septemb. 1831), et qui ont disparu dans les thermo-multiplicateurs construits par M. Gourjon.

D'abord le volume de la pile thermo-électrique était trop grand (36 à 40 cent. car. de section), ce qui empêchait de pouvoir

que dans les rayons du soleil, il aurait fallu d'abord faire précéder de semblables considérations par un exposé assez complet des résultats numériques que l'on obtient en appliquant nos divers procédés à la transmission de la chaleur solaire; et les expériences de ce genre, que j'ai pu entreprendre jusqu'à présent, ne sont encore ni assez nombreuses ni assez variées. Je n'entrerai donc pour le moment dans aucune discussion sur la nature de la chaleur, et je finirai par une récapitulation des principales conséquences auxquelles nous sommes parvenus en étudiant le rayonnement calorifique des sources terrestres; de cette manière on pourra les saisir d'un seul coup-d'œil, et les comparer avec plus de facilité aux propriétés analogues de la lumière.

---

opérer sur de petits faisceaux de rayons calorifiques; ensuite les galvanomètres ne marquaient pas les fractions inférieures à $\frac{1}{2}$ degré; et les aiguilles aimantées, au lieu de se tenir au zéro de l'échelle, se fixaient tantôt à gauche, tantôt à droite à une distance donnée pour chaque galvanomètre, et qui pouvait atteindre jusqu'à 10°. Enfin, les montures étant presque toutes en bois, il arrivait souvent que les pièces se courbaient par les variations hygrométriques de l'atmosphère, et que l'instrument était mis hors de service.

Les thermo-multiplicateurs de M. Gourjon ont des piles thermo-électriques dont les surfaces agissantes ne sont pas plus larges que la section d'un thermomètre ordinaire (3 cent. car.). Quant aux galvanomètres ils sont entièrement montés en cuivre, moins les petites pièces nécessaires à l'isolement; leurs indications s'étendent à la 4e et même à la 6e partie du degré, et les aiguilles en repos se tiennent exactement sur le zéro du cadran. Il est presque inutile d'ajouter que ces derniers instrumens, ainsi perfectionnés, n'ont rien perdu sous le rapport de la sensibilité.

La chaleur rayonnante passe immédiatement, et en quantité plus ou moins grande, au travers d'une certaine classe de corps solides et liquides. Cette classe n'est pas précisément celle des substances diaphanes, puisque des lames opaques, ou douées d'une faible transparence, sont plus diathermanes, c'est-à-dire plus perméables à la chaleur rayonnante que d'autres lames tout-à-fait transparentes.

Il existe différentes espèces de rayons calorifiques : tous ces rayons sont lancés simultanément et en proportions diverses par les corps enflammés; il manque certaines espèces dans la chaleur des autres sources.

Le sel gemme réduit en plaque et successivement exposé à des rayonnemens de même force provenant de différentes sources transmet toujours immédiatement la même quantité de chaleur. Une lame de toute autre substance diathermane, placée dans les mêmes circonstances, en transmet des quantités d'autant plus faibles, que la température propre de la source rayonnante est moins élevée; mais les différences d'une transmission à l'autre diminuent à mesure que l'on opère sur une lame plus mince; d'où la conséquence que les rayons calorifiques des différentes sources sont interceptés en quantité plus ou moins grande, non pas à la surface et en vertu d'un pouvoir absorbant qui varie avec la température de la source, mais dans l'intérieur même de la lame par une force absorbante semblable à celle qui éteint certaines espèces de lumière dans un milieu coloré.

On parvient à la même conséquence en considérant les pertes que le rayonnement calorifique d'une source à haute température éprouve en traversant les élémens

successifs qui composent une grosse lame d'une substance diathermane quelconque autre que le sel gemme. En effet, si on imagine la lame divisée en plusieurs tranches égales, et si on détermine par l'expérience le rapport de la quantité perdue à la quantité incidente sur chacune de ces tranches, on trouve que la perte ainsi calculée décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne de la surface d'entrée; mais le décroissement se rend de moins en moins sensible, de manière que la perte doit prendre une valeur invariable quand les rayons seront parvenus à une certaine profondeur. C'est précisément ce qui arrive à un faisceau de lumière ordinaire qui entre dans un milieu coloré; car, les rayons de couleur dissemblable à celle du milieu s'éteignant dans les premières couches, les pertes d'intensité du faisceau lumineux sont d'abord très fortes : elles diminuent ensuite graduellement et finissent par devenir très faibles, mais constantes lorsqu'il ne reste plus que les rayons d'une couleur pareille à celle du milieu.

Enfin une troisième preuve de l'analogie qui existe entre l'action des corps diathermanes sur la chaleur rayonnante et l'action des milieux colorés sur la lumière, est tirée des transmissions successives par les écrans hétérogènes. Les rayons lumineux qui sortent d'une lame colorée passent en abondance par une seconde lame pareillement colorée, ou y éprouvent une grande absorption, selon que la couleur de cette seconde lame est plus ou moins analogue à la couleur de la première. Or, des faits parfaitement semblables s'observent dans la transmission successive de la chaleur rayonnante par des écrans de diverse nature. Et ici le

sel gemme se comporte, à l'égard des autres corps, comme dans le cas des rayons provenant des sources à différentes températures; c'est-à-dire qu'une lame donnée, étant exposée successivement à des rayonnemens calorifiques de même force émergens d'écrans divers, transmet une quantité de chaleur constante, si elle est composée de sel gemme, et variable lorsqu'elle se trouve formée de toute autre substance diathermane.

Il n'y a donc qu'un seul corps diaphane et incolore qui agisse réellement de la même manière sur les rayons lumineux et calorifiques. Tous les autres laissent bien passer indistinctement la lumière d'une espèce quelconque, mais ils absorbent certains rayons de chaleur et en transmettent d'autres. Ainsi on retrouve dans ces corps une véritable coloration calorifique qui est invisible, et par conséquent totalement distincte de la coloration proprement dite : nous l'avons appelée diathermansie.

Les couleurs introduites dans un milieu diaphane diminuent toujours plus ou moins sa diathermanéité, mais ne lui communiquent point la propriété d'arrêter de préférence certaines espèces de rayons calorifiques : elles opèrent sur la transmission de la chaleur rayonnante comme les matières brunes sur la transmission de la lumière. Il y a bien une exception pour le vert et le noir opaque, du moins dans certaines espèces de verres colorés, mais ces deux matières colorantes ne paraissent agir ici qu'en modifiant cette qualité qui constitue la diathermansie, qualité qui est totalement indépendante, ainsi que nous venons de le voir, de la coloration.

La quantité de chaleur rayonnante qui traverse deux plaques polarisantes de tourmaline ne change point avec l'angle de croisement que l'on donne aux axes de cristallisation : les rayons de chaleur ne peuvent donc se polariser par ce mode de transmission, et en cela ils diffèrent totalement des rayous lumineux. Mais ils ressemblent à la lumière dans la propriété de se refracter. On le prouve d'une manière complète au moyen du sel gemme, le seul des corps diathermanes capable de transmettre les rayons calorifiques d'une origine quelconque.

Quant aux lentilles et aux prismes ordinaires, ils ne peuvent produire la réfraction que sur une certaine portion de chaleur rayonnante ; car le verre intercepte plusieurs sortes de rayons calorifiques provenant des sources à haute température, et absorbe la presque totalité de la chaleur lancée par les corps chauffés au-dessous de l'incandescence : de là le doute que l'on a conservé jusqu'ici sur la réfrangibilité de la chaleur obscure.

Sur l'Emploi des Sels insolubles comme moyen de séparation dans l'analyse chimique;

Par Horace Demarçay.

La décomposition des sels solubles au moyen des sels insolubles a fixé l'attention des chimistes les plus distingués; MM. Gay-Lussac et Dulong s'en sont occupés principalement pour éclairer la théorie des affinités et des proportions chimiques. Un illustre savant anglais, M. Herschell, s'est le premier servi de leurs expériences pour les appliquer à l'analyse chimique, et plus récemment d'autres chimistes, M. Fuchs en particulier, ont proposé l'emploi du carbonate de chaux et des autres carbonates des terres alcalines pour séparer l'oxide de fer des oxides de manganèse, de cobalt, de nickel, etc. Mais M. Herschell peut revendiquer, comme les siens, tous les faits sur lesquels le chimiste allemand appuie ses expériences.

Les carbonates des terres alcalines et ceux des autres oxides métalliques présentent au premier aspect tant d'avantages, comme moyens sûrs et commodes de séparation, qu'il semble étonnant que leur emploi ait été jusqu'ici si restreint et si peu connu. Le but des expériences suivantes a été de soumettre à un examen attentif tous les avantages qu'on peut retirer de leur application à l'analyse.

Une classe d'oxides métalliques est caractérisée par son impuissance à saturer complètement les acides, et

par la propriété de ne se dissoudre que dans un excès d'acide. A cette classe appartiennent les oxides de fer, de chrôme, d'étain, de bismuth et d'antimoine, ainsi que les oxides des métaux électro-négatifs qui possèdent les propriétés d'acides faibles; ces derniers sont isomorphes entre eux, et leur proportion atomique d'oxigène est exactement la même. Ajoute-t-on à la dissolution d'un de ces oxides métalliques, dissolution qui, comme il est dit plus haut, doit contenir un excès d'acide, soit un alcali, soit une base quelconque qui s'empare de l'acide en excès, il est clair que, sans qu'une puissante affinité entre en jeu, cet oxide sera précipité.

En effet, si l'on ajoute du carbonate de chaux, de baryte, de strontiane ou de magnésie à une dissolution d'un sel quelconque d'oxide de fer, déjà à froid, il y a décomposition, et l'oxide est si complètement précipité, que les réactifs les plus sensibles n'en indiquent aucune trace. On peut faire un emploi immédiat de ce procédé pour séparer l'oxidule de fer, les oxides de manganèse, de cobalt et de nickel de l'oxide de fer; il suffit de jeter dans la dissolution du carbonate de chaux, de baryte ou de manganèse, et le fer est instantanément précipité; la liqueur n'en contient plus un atome. Cette méthode semble ne rien avoir de neuf, puisqu'elle a déjà été employée par plusieurs chimistes; mais je crois qu'on n'a pas encore observé que, pour opérer une séparation exacte, la dissolution, pendant la neutralisation, doit être maintenue entièrement froide. Nous verrons plus loin que ce procédé, si l'on y joint l'action de la chaleur, n'a rien qui le recommande, qu'au contraire, il doit être rejeté.

Je dois ici observer que les carbonates de soude et d'ammoniaque, versés bouillans dans la dissolution, ont été employés pour séparer l'oxide de fer de l'oxidule de manganèse et de l'oxide de cobalt. M. Herschell a démontré qu'en observant attentivement la neutralité, on peut opérer de cette manière une séparation mathématiquement exacte. Verse-t-on, en effet, dans une dissolution bouillante, qui contient, par exemple, de l'oxide de fer, de l'oxide de cobalt et de l'oxidule de manganèse, quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque, il se forme un précipité qui, outre l'oxide de fer, contient encore du carbonate d'oxide de cobalt et d'oxidule de manganèse. Mais si l'on continue à faire bouillir, le précipité change de nature, les oxides des carbonates métalliques s'emparent de l'acide du sel de fer demeuré intact, et en même temps qu'ils se redissolvent, il se précipite une quantité correspondante d'oxide de fer. La décomposition des carbonates métalliques formés au commencement occasione un dégagement visible d'acide carbonique, et ajoute-t-on du carbonate de soude ou d'ammoniaque tant que ce dégagement se fait remarquer, ayant soin en même temps de s'assurer de la neutralité au moyen du papier de tournesol, on peut séparer complètement l'oxide de fer. Mais l'emploi des carbonates des terres alcalines présente le grand avantage qu'un excès ne nuit pas à l'expérience, tandis que l'autre méthode exige la plus grande attention; cet avantage donne à l'emploi des carbonates une grande supériorité.

Maintenant se présente cette question : lequel des carbonates des terres alcalines est à préférer dans l'analyse comme moyen de précipitation? Les carbonates de

chaux, de magnésie, de baryte et de strontiane rendent d'également bons services ; leur action est la même, mais il est évident que la dissolution dont on a précipité l'oxide métallique contient une quantité correspondante d'une des bases employées ; et, comme il est au moins aussi difficile de séparer la chaux et la magnésie des oxides de nickel, de cobalt et de l'oxidule de manganèse, qu'il l'est d'obtenir ces derniers entièrement purs de fer, l'emploi des carbonates de chaux ou de magnésie compliquerait l'analyse au lieu de la simplifier, et on devrait leur préférer la méthode des carbonates de soude et d'ammoniaque.

L'usage des carbonates de baryte et de strontiane présente, au contraire, beaucoup de commodité pour l'analyse, et pas le moindre inconvénient. A-t-on dissous un minéral à analyser, et a-t-on oxidé complètement le fer au moyen de l'acide nitrique ou du chlorite de soude, une addition de carbonate de baryte faite à froid précipite complètement l'oxide. La dissolution contient maintenant, à côté des autres oxides métalliques, une quantité de baryte correspondante au fer précipité ; rien n'est plus facile que de séparer cette dernière : il suffit d'ajouter à la liqueur de l'acide sulfurique étendu et de filtrer pour séparer le sulfate formé ; les autres oxides métalliques se laissent alors facilement séparer au moyen des réactifs ordinaires.

L'oxide de fer, précipité par le carbonate de baryte comme sel basique, est mêlé à l'excès de carbonate ajouté ; en traitant le précipité par l'acide sulfurique étendu, la baryte reste, et le fer complètement dissous peut être ensuite précipité par l'ammoniaque.

Ce procédé ne laisse rien à désirer pour séparer l'oxide de fer des oxides de cobalt, de manganèse et de nickel. Je l'ai employé pour obtenir de l'oxide de cérium entièrement pur de fer, opération qui autrement n'est pas sans difficulté. La cérérite employée me présenta un phénomène qui jusqu'ici est passé inaperçu. De l'acide muriatique, versé sur le minéral pulvérisé très fin, détermina un dégagement considérable d'un gaz que je reconnus être de l'hydrogène entièrement semblable à celui qu'on prépare au moyen du fer et du zinc; le gaz recueilli présenta tous les phénomènes qui caractérisent l'hydrogène; mêlé à l'air, il forma du gaz détonant, etc., etc. Je pulvérisai alors très fin, dans un mortier d'agate, une petite portion de cérérite, et, après avoir lévigé, j'obtins un résidu de paillettes de fer, substance qui jusqu'ici n'avait pas été observée dans ce minéral à l'état métallique. Pour me convaincre entièrement du fait, j'échauffai le résidu obtenu par la lévigation avec de l'acide acétique, et j'obtins ensuite par l'ammoniaque un précipité qui me prouva l'existence du fer à l'état métallique.

La cérérite, pulvérisée bien fin, fut traitée par l'acide hydrochlorique, et la dissolution évaporée avec précaution jusqu'à siccité pour séparer la silice. J'échauffai le résidu avec de l'eau légèrement acidulée; je fis bouillir la liqueur avec un peu d'acide nitrique pour oxider complètement le fer, et j'ajoutai, *à froid*, du carbonate de baryte. L'oxide de fer fut complètement précipité, et, après avoir séparé la baryte par l'acide sulfurique, j'obtins, au moyen du carbonate de potasse, un beau précipité blanc de carbonate d'oxidule de cérium.

Le carbonate de baryte est surtout d'un usage extrêmement commode et expéditif dans l'analyse qualitative pour l'analyse d'un minéral qui contiendrait du fer, de l'alumine et de la magnésie ou du manganèse. On dissout dans l'acide hydrochlorique, et après avoir fait bouillir la dissolution avec un peu d'acide nitrique, on ajoute à froid du carbonate de baryte en excès, qui précipite seulement le fer. On verse dans la liqueur filtrée une dissolution de sel ammoniac, et ensuite de l'ammoniaque; l'alumine est séparée. On peut facilement reconnaître le manganèse ou la magnésie; le premier, en échauffant avec du chlorite de soude, qui forme du peroxide hydraté de manganèse, lequel se précipite sous la forme d'une poudre brune; la magnésie, au moyen du phosphate d'ammoniaque. Il n'y a dans l'analyse aucune méthode plus prompte et plus sûre pour reconnaître et séparer ces oxides.

L'oxide de bismuth se comporte dans ses dissolutions d'une manière entièrement semblable à celles du fer. On sait que sa présence est facile à reconnaître, mais que sa séparation du cuivre et du plomb, métaux qui sont aussi précipités par l'hydrogène sulfuré, offre quelques difficultés. Une dissolution qui ne contient que du bismuth et du cuivre est entièrement décomposée à froid par le carbonate de baryte, qui précipite l'oxide de bismuth parfaitement exempt de cuivre. On peut séparer de la même manière le bismuth du plomb, du manganèse et du nickel. Le même effet peut être, à la vérité, produit pour les deux derniers métaux par l'hydrogène sulfuré, quoique moins facilement; car le sulfure métallique (sulfure de bismuth) doit être redissous dans l'acide nitri-

que et précipité de nouveau, tandis qu'au moyen du carbonate de baryte il ne reste plus qu'à dissoudre l'oxide de bismuth dans l'acide sulfurique (1).

L'oxide d'antimoine et l'oxide d'étain peuvent être complètement précipités de leur dissolution dans l'acide hydrochlorique par le carbonate de baryte; ils se comportent en cela exactement comme l'oxide de fer et l'oxide de bismuth. Cette méthode de séparation procure une grande commodité pour beaucoup d'analyses qui se présentent souvent dans la vie. J'en signalerai deux. On emploie l'étain ordinaire pour faire beaucoup de vases d'un usage domestique; il est important de déterminer la quantité de plomb, de cuivre et d'antimoine qui entrent dans l'alliage employé. On ajoute le premier par fraude, et l'autre, le cuivre, pour donner à la composition plus de dureté. Si l'on dissout dans l'acide hydrochlorique, et si l'on fait passer à travers la dissolution du chlore assez long-temps pour que tout l'oxidule d'étain soit transformé en oxide, il suffit d'ajouter à froid du carbonate de baryte pour précipiter complètement l'oxide d'étain et l'oxide d'antimoine, tandis que le cuivre et le plomb restent dissous. On peut par le même procédé trouver la quantité de plomb contenue dans le sulfure d'antimoine du commerce.

Mais nous ne connaissons qu'un moyen de séparer l'étain de l'antimoine; il a été donné par M. Gay-Lussac, et consiste à réduire l'oxide d'antimoine avec de l'étain métallique. Dans le cas où l'on veut déterminer

---

(1) Beaucoup de minerais de cobalt contiennent du bismuth. Cette méthode est excellente pour les analyses.

directement la quantité d'oxide d'étain, ce qui est impossible avec la méthode de M. Gay-Lussac, on peut employer le carbonate de baryte. En effet, l'oxidule d'étain n'est pas précipité par ce sel comme l'oxide. Si donc on veut séparer l'oxide d'antimoine de l'oxidule d'étain dans une dissolution de ces deux corps dans l'acide hydrochlorique, il suffit d'ajouter du carbonate de baryte, qui précipite tout l'antimoine sans décomposer le sel d'oxidule d'étain. Il est clair que, dans cette circonstance, on doit éviter autant que possible le contact de l'air, car autrement l'oxidule passe à l'état d'oxide et est aussi précipité.

L'oxide de chrôme est, dans sa composition et dans toutes ses combinaisons, tellement semblable à l'oxide de fer, qu'*à priori*, on peut conclure qu'il se comporte, avec le carbonate de baryte, de la même manière que lui. En effet, une dissolution d'oxide de chrôme dans l'acide hydrochlorique est déjà, à froid, entièrement décomposée par le carbonate de baryte, qui précipite entièrement l'oxide. Par ce procédé, on peut facilement séparer le chrôme des oxides de nickel, de cobalt, de manganèse, et tous ceux que j'ai mentionnés plus haut à propos de l'oxide de fer ; mais il devient très important, si la dissolution contient du fer et du chrôme. On sait qu'en faisant fondre avec du salpêtre le minéral qui contient ces deux métaux, l'oxide de chrôme passe à l'état d'acide chromique, et se combine avec la potasse pour former un sel très soluble, tandis que l'oxide de fer reste. Mais on a de grandes difficultés à surmonter pour séparer ces deux métaux lorsqu'ils sont dissous ensemble dans un acide ; les alcalis caustiques dissolvent à la

vérité l'oxide de chrôme très facilement, mais le fer retient toujours une certaine portion de chrôme ; de sorte que ce procédé ne peut conduire à aucun résultat exact.

Dans ce cas, sature-t-on la dissolution de ces deux métaux avec de l'hydrogène sulfuré, et ajoute-t-on du carbonate de baryte, ou mieux de la magnésie calcinée, l'oxide de chrôme est entièrement précipité, mais le fer reste dissous comme oxidule. L'hydrogène sulfuré contenu dans la liqueur empêche l'oxidule de se changer en oxide, et par suite la décomposition du sel.

L'oxide et l'oxidule de mercure, dissous dans l'acide nitrique, sont précipités comme l'oxide de bismuth par le carbonate de baryte. On peut employer ce moyen pour séparer ce métal de ceux qui sont comme lui précipités par l'hydrogène sulfuré.

Comme je l'ai déjà dit, on a proposé, pour séparer différens oxides, l'emploi des carbonates des terres alcalines, sans que cette idée ait attiré l'attention qu'elle mérite ; mais la raison pour laquelle cette méthode a trouvé si peu de faveur chez les chimistes, est qu'on n'a pas assez observé le point le plus important, c'est-à-dire la température à laquelle on doit opérer la précipitation.

J'ai observé la manière dont un grand nombre de dissolutions métalliques se comportent envers les carbonates insolubles des terres alcalines et des oxides des métaux. La description de ces expériences peut servir à classer ces moyens de précipitation.

L'action de ces sels est différente selon la chaleur à laquelle on opère, et l'acide dans lequel sont dissous les corps à séparer. Dans l'analyse on a surtout à examiner

des dissolutions de nitrates ou de chlorures métalliques. Considérons d'abord la manière dont ces carbonates agissent sur les dissolutions des chlorures. Nous trouvons que les chlorures de cobalt, de nickel, de manganèse, de zinc et de cuivre sont entièrement décomposés par les carbonates de chaux, de baryte et de magnésie. Les oxides des métaux sont précipités pendant que la chaux ou la baryte s'emparent de leur acide. Je dois observer qu'ici il faut employer l'action de la chaleur, ce qui est inutile pour le fer et le chrôme. Cette décomposition des chlorures métalliques mentionnée est en contradiction directe avec les expériences de Fuchs, dans lesquelles le manganèse, le nickel et le cobalt n'ont pas été précipités par le carbonate de chaux. C'est pourquoi j'ai répété ces expériences avec le plus grand soin, et j'ai toujours trouvé que ces métaux étaient précipités, soit en employant de la craie pulvérisée et calcinée, soit en prenant du carbonate de chaux préparé en précipitant une dissolution de chlorure de calcium par le carbonate de soude, qu'il eût été calciné ou non. Le phosphate de chaux (des os calcinés) précipite même ces oxides de leur dissolution, mais comme phosphates. Les chlorures de zinc et de cuivre sont ceux qui sont précipités les premiers et avec le plus de facilité. Il me semblait d'abord possible que cette action eût lieu pour ces métaux à une température à laquelle le cobalt et le nickel restaient peut-être dissous. Je me servis d'un bain-marie, afin de pouvoir facilement abaisser ou accélérer la température; l'expérience me démontra qu'à une température supérieure à 60 degrés le nickel, le cobalt, le manganèse, le zinc et le cuivre sont précipités par le carbonate de chaux.

Je dois pourtant observer que l'espace de temps nécessaire pour obtenir une séparation complète est différent, mais que le cuivre et le zinc sont précipités les premiers, le cobalt et le nickel ensuite, et le manganèse en dernier.

Les dissolutions de ces sels métalliques sont de même décomposées par les carbonates de strontiane, de baryte et de magnésie. Le même effet a lieu si les oxides sont dissous dans l'acide nitrique ; ils sont complètement précipités. Les carbonates des terres alcalines ne peuvent être employés à séparer les oxides de cobalt, de nickel, de zinc et de manganèse entre eux ; j'ai fait, pour arriver à ce but, quelques essais que je vais décrire brièvement.

Les oxides de cobalt, de nickel et de zinc sont solubles dans l'ammoniaque caustique et le carbonate d'ammoniaque, tandis que l'oxidule de manganèse et l'oxide de plomb ne le sont pas. De ces faits on pouvait conclure que les premiers étaient solubles dans le sel ammoniac; mais, pour l'oxidule de manganèse et l'oxide de plomb, il fallait recourir à l'expérience. Les oxides métalliques, soit complètement secs, soit simplement précipités, se dissolvent entièrement dans une dissolution bouillante de sel ammoniac ; et, comme cette propriété paraît appartenir à tous les oxides électro-positifs, sans exception, les carbonates et phosphates de chaux, de baryte, de strontiane, de zinc, etc., possèdent la faculté de se dissoudre dans le chlorure d'ammonium en chassant l'ammoniaque.

J'ai cherché à séparer, au moyen d'autres oxides, le cobalt du nickel et du manganèse, mais le résultat n'a pas répondu à mes tentatives. Ajoute-t-on, par exemple, de l'oxide rouge de mercure à du chlorure de cobalt, de

nickel ou de zinc, ces sels sont complètement décomposés ; les oxides se précipitent, sans aucun doute, comme sels basiques, et l'oxide prend une couleur rouge-brune, semblable à celle qu'on obtient par une addition insuffisante d'eau de chaux, ou d'un alcali à une dissolution de sublimé corrosif.

Une dissolution dans l'acide nitrique d'oxide de cobalt, de nickel ou de zinc, ne souffre pas la moindre altération, si on la fait bouillir avec de l'oxide de mercure ; les oxides ne sont pas précipités, et il ne se forme aucun sel basique ; mais on sait combien l'affinité de l'oxide de mercure pour l'acide nitrique est faible, puisque déjà l'eau chaude décompose leur combinaison en un seul sel avec excès d'acide, et en hydrate d'oxide de mercure.

Ajoute-t-on de l'ammoniaque, mais non en excès, à du nitrate de plomb, on obtient un volumineux précipité blanc, qui n'est autre chose que du nitrate basique de plomb. Échauffe-t-on ce sel avec du nitrate de cobalt, de nickel ou de zinc, ce dernier est décomposé et les oxides sont précipités. L'oxidule d'étain opère avec l'aide de la chaleur le même effet dans ces dissolutions.

J'ai essayé, par des procédés semblables, de séparer le zinc du nickel et du cobalt ; ces essais m'ont conduit aux expériences suivantes :

On ne connaît jusqu'à présent qu'une méthode sûre et exacte pour séparer l'oxide de zinc des oxides de cobalt et de nickel. Elle consiste à faire passer sur le mélange de ces oxides, qu'on chauffe en même temps au rouge, un courant de gaz hydrochlorique. Il se forme des chlorures de nickel et de zinc ; ce dernier se sublime à la chaleur rouge, et peut ainsi être séparé du chlorure

de nickel qui est entièrement fixe. On peut calculer la quantité de zinc contenue dans le mélange en pesant le chlorure de nickel. Ce procédé est très exact, mais la difficulté de l'employer avec exactitude en fait désirer un plus simple.

Si on ajoute à une dissolution d'oxides de zinc et de nickel de la potasse caustique, tous les deux sont précipités ; mais un excès de potasse redissout la plus grande partie du zinc, surtout si on échauffe. Une partie reste pourtant toujours mêlée au nickel; c'est pourquoi cette méthode, qui se recommande d'abord par sa simplicité, a déjà depuis long-temps été rejetée par les chimistes, pour l'analyse quantitative, comme inexacte.

Précipite-t-on une dissolution de ces deux oxides de zinc et de nickel au moyen du carbonate de soude, et les échauffe-t-on avec du chlorite de soude ajouté en excès, le précipité change de nature ; il devient noir et floconneux, et l'oxide de nickel se transforme en peroxide. Il était à espérer que ce changement détruirait cette éminente affinité du nickel pour le zinc. Je fis bouillir avec de la potasse, qui, sans altérer le superoxide de nickel, put dissoudre tout l'oxide de zinc ; mais le superoxide en retint toujours une certaine quantité, ce dont je me convainquis au moyen du gaz acide hydrochlorique. Cette quantité était très petite, à la vérité, mais pourtant assez forte pour faire rejeter ce moyen de séparation comme inexact. Je crus d'abord qu'une partie de l'oxide de nickel n'était pas transformée en superoxide; mais, ayant changé les deux métaux en sulfures au moyen du sulfure de potassium, et fait bouillir avec du chlorite de soude et de la potasse caustique, j'obtins de même un

précipité de superoxide de nickel qui contenait du zinc. Une chose digne d'attention, c'est la facilité avec laquelle ce superoxide se décompose dans une dissolution acide ou neutre ; tandis que, dans une liqueur fortement alcaline, il ne peut l'être, même à la température de l'eau bouillante. Je fis les mêmes expériences avec du zinc et du cobalt, mais j'eus toujours aussi peu de succès : le chlorite de soude changeait d'abord l'oxide de cobalt en superoxide, mais ensuite en acide cobaltique, qui colorait la dissolution en vert. Il était lui-même décomposé peu à peu en oxigène et en superoxide, si l'on évaporait la dissolution.

Je pris du nitrate de zinc et du nitrate de nickel, et je les évaporai à siccité dans un creuset de platine, sur la lampe à esprit de vin ; je fis ensuite rougir faiblement, et j'obtins ainsi un résidu de nitrate basique de zinc et de superoxide de nickel que j'échauffai, mais sans faire bouillir, avec de l'acide acétique étendu de dix parties d'eau pour dissoudre le zinc. Je filtrai le superoxide de nickel, et, après l'avoir lavé et fait sécher, je l'analysai au moyen du gaz acide hydrochlorique; j'obtins du chlorure de zinc.

J'échauffai une autre partie de ce mélange de nitrate basique de zinc et de superoxide de nickel avec de la potasse caustique, assez vivement pour faire fondre celle-ci, et, après avoir dissous dans l'eau bouillante, je filtrai. Le précipité de superoxide avait retenu du zinc. Je recommençai l'expérience en traitant à froid le superoxide de nickel avec de l'acide nitrique étendu afin de dissoudre le zinc resté, mais cette tentative ne réussit pas mieux que les précédentes.

J'essayai de faciliter la sublimation du chlorure de zinc en le mêlant et le faisant chauffer avec du sel ammoniac. A cet effet, j'évaporai à siccité une dissolution contenant du chlorure de zinc, du chlorure de nickel et du sel ammoniac dans une capsule de platine très évasée, et je chauffai au rouge; la sublimation eut lieu avec promptitude, mais ne fut pas complète, comme je pus m'en convaincre en faisant passer sur le chlorure de nickel un courant de gaz acide hydrochlorique.

Mémoire sur la Vaporisation du Plomb; de ses Alliages et Combinaisons;

Par M. J. Fournet.

Le but de ces recherches est de considérer la vaporisation du plomb dans les circonstances les plus simples, et j'ai dû les faire avant d'examiner les résultats plus compliqués qu'elle nous présente dans les fourneaux de fusion.

Tous les essais ont été exécutés au creuset brasqué: ainsi que je l'ai déjà expliqué dans mon précédent travail sur l'influence des coaks dans le traitement des minerais de plomb (*Annales des Mines*, t. VII), cet ustensile met suffisamment à l'abri des diverses circonstances qui compliquent des expériences analogues; d'ailleurs les creusets et les cornues de terre, de verre, de porcelaine et de métal sont ou attaquées ou traver-

sées à la température nécessaire, tant par les oxides que par les sulfures. Il est donc impossible de faire usage des uns ou des autres en général, et cependant cela devient nécessaire attendu que l'appareil lui-même a une grande influence sur les résultats comparatifs de la vaporisation.

Le charbon de la brasque, il est vrai, peut avoir une action sur certains sulfures, mais comme ce corps se trouve constamment dans les fourneaux à manche et que ces expériences ont une application métallurgique, nous nous rapprochons par cela même de ce qui a lieu dans la pratique.

Le creuset brasqué et luté à l'ordinaire a été échauffé graduellement pendant une heure, après laquelle on a poussé plus activement et maintenu le feu pendant une autre heure à la température d'un blanc vif, inférieure toutefois à celle des essais de fer. Il est essentiel de ne pas perdre de vue cette circonstance à cause de la comparaison qu'on peut établir entre ces recherches et celles que j'ai publiées sur les sulfures en général, où j'ai opéré à une température constamment plus élevée. Pour plus de sûreté, le plomb métallique nous servira de terme de comparaison :

Plomb métallique, 1 at. . .	25,89
a produit un culot pesant. .	24,80
d'où vaporisation.	1,09

Pour 100 de plomb, on a donc obtenu une perte de 4,21, et c'est en soutenant ce point aussi invariablement que possible, que je suis parvenu aux résultats suivans :

Oxide de plomb.

Si le plomb métallique est volatil, son oxide au contraire est fixe; Thomson a bien admis la vaporisation de ce corps dans les traitemens métallurgiques; mais il a cédé à une illusion, car les enduits pulvérulens que l'on remarque autour de certaines parties des fourneaux ne sont autre chose que le produit du métal volatilisé et oxidé pendant son trajet dans l'air.

Sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb paraît être dans le même cas, puisqu'il ne se ramollit qu'à peine à la chaleur blanche; et le même effet qui a porté Thomson à admettre la volatilité de l'oxide, a déterminé d'autres chimistes à supposer celle du sulfate; il n'est que le résultat de l'oxidation du sulfure volatilisé. Il en est à peu près de même de quelques autres sels de ce métal.

Nous allons donc pour le moment considérer le plomb à l'état métallique en présence d'autres métaux, et son sulfure, soit seul, soit combiné à d'autres sulfures. Quelquefois cependant, pour favoriser les mélanges, ou même certaines actions, j'ai préféré faire usage des oxides, ce qui ne changeait en rien le résultat considéré sur les métaux; car ils sont réduits pour la plupart très promptement par le charbon, et d'ailleurs c'est généralement à l'état d'oxides qu'ils passent dans les fourneaux pour y être soumis à la réduction.

Alliages de plomb et métaux fixes.

Quelques expériences m'eurent bientôt convaincu,

comme je devais m'y attendre, que les alliages des métaux fixes ou à peu près, tels que le cuivre, l'étain, ne changeaient que fort peu les résultats obtenus pour le plomb seul.

Alliages de plomb et métaux très volatils.

Il en est de même des métaux extrêmement volatils; ainsi le mercure, employé à l'état de précipité rouge et mélangé à l'oxide de plomb, n'a rien produit qui différât notablement des résultats précédens; car il disparaît déjà à une température insuffisante pour produire quelque effet sur le plomb.

Le zinc, quoique susceptible de s'allier au plomb, manifeste aussi des affinités peu énergiques pour ce métal; l'analyse n'en fait découvrir aucune trace dans les plombs d'œuvre provenant de minerais très zincifères, et ce fait est confirmé par mes essais dirigés, soit sur les métaux libres, soit sur leurs oxides, lesquels ne m'ont donné que des culots de plomb ductile, sans traces de zinc, et avec une vaporisation de plomb si peu forte et variable entre des limites si étroites, qu'elle pouvait, pour ainsi dire, rentrer dans celle qui aurait eu lieu sur le plomb seul; cependant les déchets ont été un peu plus forts quand j'ai fait usage d'oxides. Ces faits ne sont pas infirmés par ceux obtenus par M. Berthier (*Annales des Mines*, 3e série, t. 2.); car mes essais ont été faits sur des mélanges dans lesquels le zinc n'était qu'en proportion moindre qu'à poids égal; c'est-à-dire,

Zinc $\frac{1}{2}$ at.....	4,03	1 at.....	8,06
Plomb 1 at...	25,89	1 at.....	25,89

tandis que M. Berthier a opéré sur des poids égaux, et doubles du premier de ces métaux, ou 3 et 6 atomes de zinc environ pour 1 atome de plomb ; et dans le premier cas il a obtenu à 150 pyr. température supérieure à celle que j'ai employée, des pertes de plomb égales à 0,11 et à 0,145 ; lesquelles ne s'élevaient par conséquent pour 1 atome de plomb = 25,89 qu'à 2, 85 ou 3, 75 au plus. Il résulte évidemment de là qu'avec les proportions trois fois moindres au moins que j'ai soumises aux essais, la perte devait se confondre avec les déchets accidentels. Il suit encore des essais de M. Berthier qu'une dose double d'un corps volatil n'entraîne pas nécessairement une perte proportionnelle du plomb. Nous en verrons de fréquens exemples par la suite.

Alliage de plomb et d'antimoine.

L'antimoine joue un rôle directement opposé à celui du zinc, car, quoique volatil étant seul, il est fortement fixé par le plomb : aussi retrouve-t-on les moindres traces de ce métal dans les produits plombifères métalliques des usines ; il paraît avoir une affinité analogue pour le cuivre, auquel il communique des qualités fort désavantageuses (*Annales des Mines*, t. XII).

Les mélanges suivans :

	(1)		(2)		(3)		(4)
Plomb 2 at.	51,78	1 at.	25,89	1 at.	25,89	1 at.	25,89
Antimoine 1 at.	16,12	1	16,12	2	32,24	6	96,72
Masses totales	67,90		42,01		58,13		122,61
Ont produit culots	66,60		38,50		52,40		102,15
D'où vaporisation	1,30		3,51		5,73		20,46

nous font observer, au premier coup-d'œil, une vaporisation croissante avec les doses d'antimoine, et tous les culots obtenus étaient plus ou moins lamelleux, d'un blanc bleuâtre et d'un éclat très vif, cassans; ils possédaient, en un mot, à un haut degré les caractères de l'antimoine.

D'après la série de la vaporisation, examinons s'il n'existerait pas des formules correspondantes à la décomposition qui s'est établie. En général, et nous verrons par la suite de ces essais se confirmer la règle que toujours la vaporisation a lieu de manière à ce que la masse totale se décompose à la température indiquée, en deux parties, l'une fixe ou à peu près, l'autre volatile, chacune constituée en proportions définies et susceptible d'être exprimée par des formules.

Ainsi, pour le cas présent, le déchet sur le premier mélange, abstraction faite des erreurs inévitables dans ce genre d'essai, rentre dans le cas de celui qu'on aurait obtenu pour le plomb seul, et prouve qu'un excès de ce métal tel que trois à quatre fois environ le poids de l'antimoine suffit pour fixer ce dernier. On a donc simplement obtenu l'alliage Pb^2Sb. Dans le second cas, on a :

$$\left.\begin{array}{l}\text{Vapor.}\left\{\begin{array}{l}\text{Plomb } \frac{1}{12}\text{ at.} = \dfrac{2589}{12} = 2{,}157 \\ \text{Antim. } \frac{1}{12}\text{ at.} = \dfrac{1612}{12} = 1{,}343\end{array}\right\} 3^g{,}500 \\ \text{Culot}\left\{\begin{array}{l}\text{Plomb } \frac{11}{12}\text{ at.} = \dfrac{25{,}89 \times 11}{12} = 23{,}73 \\ \text{Antim. } \frac{11}{12}\text{ at.} = \dfrac{16{,}12 \times 11}{12} = 14{,}77\end{array}\right\} 38^g{,}500\end{array}\right\} 42^g{,}000$$

où les nombres 3,50 et 38,50 sont identiques avec ceux obtenus. On en déduit la formule

$$12\,Pb + 12\,Sb = \overset{\text{Culot.}}{(11\,Pb + 11\,Sb)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{(Pb + Sb)}$$

Le troisième cas nous donne :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Vaporisat.} & \left\{\begin{array}{l}\text{plomb}\ldots\ \frac{1}{10}\text{ at.} = 2{,}589\\ \text{antimoine}\ \frac{2}{10}\text{ at.} = 3{,}224\end{array}\right\}\ 5{,}813 \\ \text{Culot.}\ldots & \left\{\begin{array}{l}\text{plomb}\ldots\ \frac{9}{10}\text{ at.} = 23{,}301\\ \text{antimoine}\ \frac{18}{10}\text{ at.} = 29{,}016\end{array}\right\}\ 52{,}317\end{array}\right\}\ 58^{g},13$$

D'où la formule

$$10\,Pb + 20\,Sb = \overset{\text{Culot.}}{(9\,Pb + 18\,Sb)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{(Pb + 2\,Sb)}$$

Le quatrième mélange devient :

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Vaporis.} & \left\{\begin{array}{l}\text{plomb}\ldots\ \frac{1}{6}\text{ at.} = 4{,}315\\ \text{antimoine 1 at.} = 16{,}120\end{array}\right\}\ 20{,}435 \\ \text{Culot}\ldots & \left\{\begin{array}{l}\text{plomb}\ldots\ \frac{5}{6}\text{ at.} = 21{,}575\\ \text{antimoine 5 at.} = 80{,}600\end{array}\right\}\ 102{,}175\end{array}\right\}\ 122^{g},610$$

D'où la formule

$$6\,Pb + 36\,Sb = \overset{\text{Culot.}}{(5\,Pb + 30\,Sb)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{(Pb + 6\,Sb)}$$

Réduisant les formules des culots à leur plus simple expression, on a $Pb^2\,Sb$, $Pb\,Sb$, $Pb\,Sb^2$, $Pb\,Sb^6$, et il en est de même pour les formules de la partie volatilisée ; d'où l'on conclut qu'à des températures constantes et malgré des doses croissantes d'antimoine, la vaporisation se fait de telle manière que la combinaison primitive n'est pas altérée.

Alliages de plomb et d'arsenic.

Un mélange d'acide arsenieux $\dddot{As}$ 1 at.	12,40	40,29
et d'oxide de plomb $\dot{Pb}$ 1 at.	27,89	
a laissé un culot total pesant.....		24,55
Ce qui diffère trop peu de la quantité..		25,89

que l'oxide de plomb eût laissé seul, pour ne pas indiquer suffisamment que, dans ce cas, l'acide arsénieux a joué le même rôle, quant à sa volatilité, que les oxides de zinc et de mercure, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu lieu à combinaison. D'ailleurs, le culot était très ductile : ainsi tout l'arsenic a été sublimé immédiatement. Il a donc fallu faire choix d'une combinaison plus intime. Je soumis à l'épreuve l'arséniate et le sous-arséniate de plomb : le dernier a été obtenu en faisant digérer le premier de ces sels avec l'ammoniaque.

Arséniate neutre $\dot{Pb}\,\dddot{As}$		1 at.	42,29	
Tenant	oxigène.	7	7,00	35,29
	plomb..	1	25,89	
	arsenic.	1	9,40	
a laissé un culot imparfaitement ductile, se gerçant sur les bords et cristallin dans la cassure.....				21,20
Ce qui porte la vaporisation des métaux à..				14,09

Les nombres correspondans seraient, d'après le calcul :

Culot.....	plomb...	$\frac{3}{4}$ at.	19,42	21,77	35,29
	arsenic..	$\frac{1}{4}$ at.	2,35		
Vaporisation	plomb...	$\frac{1}{4}$ at.	6,47	13,52	
	arsenic..	$\frac{3}{4}$ at.	7,05		

Dans ce cas, la combinaison $4Pb + 4As$ s'est décomposée en :

$$\overset{\text{Culot.}}{(3\,Pb + As)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{(Pb + 3\,As)}.$$

Le sous-arséniate $\dot{P}b^3\,\ddot{A}s^2$ ...		1 at.	112,48
Contenant	oxigène.....	16	16,00
	plomb métallique..	3	77,67
	arsenic métallique..	2	18,80
			96,47

a laissé un culot cassant comme le précédent et pesant..... 60,33

D'où vaporisation..... 36,14

Les produits se partagent donc en :

Culot.....	plomb..	2 at.	51,78	61,18	96,47
	arsenic..	1 at.	9,40		
Vaporisation	plomb..	1 at.	25,89	35,29	
	arsenic..	1 at.	9,40		

et la formule

$$3\,Pb + 2\,As = \overset{\text{Culot.}}{(2\,Pb + As)} + \overset{\text{Vaporisation}}{(Pb + As)}.$$

La comparaison entre les quantités de vaporisation calculées dans ces deux cas et celles obtenues à l'essai, nous fait voir que dans l'expérience la volatilisation a outrepassé le résultat du calcul, ce qui tient à ce que la

combinaison de l'arsenic et du plomb est peu stable, et se décompose trop facilement à l'aide d'une chaleur soutenue. J'ai d'ailleurs vérifié le fait, en soumettant une seconde fois le culot obtenu pour l'arséniate neutre à une température pareille : le nouveau culot ne pesait plus que..... 18g,50
et il était parfaitement ductile. La décomposition ayant donc été complète, il serait resté... 19,42
de plomb, ou le $\frac{3}{4}$ de ce qui était contenu dans la combinaison primitive, si la température eût été convenablement réglée; car la différence 0,92 entre le résultat calculé et le résultat réel est, à peu de chose près, ce qui a été trouvé pour la vaporisation du plomb seul.

Plomb et soufre.

Les sulfures vont surtout nous offrir des phénomènes tranchés ; mais avant de les combiner entre eux, déterminons bien exactement le rôle que joue le plomb métallique en présence du soufre. Soit donc d'abord le sulfure de plomb 1 at..... 29,91
chauffé au creuset brasqué, il a produit un culot composé de

Plomb imparfaitement ductile..	8,86	9,00
matte.....	0,14	
D'où vaporisation.....		20,91

La vaporisation est dans ce cas accompagnée d'une décomposition remarquable en ce que le culot s'enrichit de plomb, ainsi que MM. Gueniveau, Descostils et Bredberg l'ont déjà observé; mais en même temps, si l'action n'a pas été complète, comme dans le cas ac-

tuel, on remarque que le sulfure primitif se divise en trois parties, dont l'une est vaporisée; la seconde reste sous forme de culot demi-ductile, grenu, gris noirâtre dans la cassure, et constitue le sous-sulfure plombeux Pb^2S de Bredberg, composé de 3,96 de soufre pour 100 de métal, et dont la troisième enfin, superposée au culot précédent, forme le sous-sulfure plombique $Pb\,S$, composé de 7,20 de soufre et de 100 de métal. C'est ce dernier qui, par sa décomposition continue en partie volatile et en partie fixe, finit par laisser le sous-sulfure $Pb^2\,S$; car, en arrêtant l'opération plus promptement qu'à l'ordinaire, j'ai obtenu, pour 1 at. de sulfure de plomb..... 29,91

un culot total pesant.... 12,15

D'où vaporisation..... 17,76

Et ce culot se composait encore, comme dans le cas précédent, de deux parties, l'une $Pb^2\,S$.. 10,60 laquelle était elle-même très aigre par suite de l'imbibition d'une certaine dose de matte, } 12,15

Et l'autre de matte $Pb\,S$..... 1,54

Ainsi donc la matte était bien plus abondante que précédemment.

Si nous combinons ces données avec celles de Descostils, qui, ayant distillé de la galène dans une cornue de grès, en recueillant les produits, vit se séparer d'abord du soufre, puis du sulfure, nous pouvons nous rendre compte aisément des décompositions successives qui s'opèrent en mettant la formule $Pb\,S^2$, qui représente la galène primitive d'abord sous la forme suivante :

$$12\,Pb + 24\,S = \overset{\text{Culot.}}{(8\,Pb + 8\,S)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{((4\,Pb + 8\,S) + (8\,S))}$$

où la partie $8S$ se sépare d'abord, suivie immédiatement par du sulfure de plomb $4\,Pb + 8S$; reste le culot $8Pb + 8S$, composé de sous-sulfure plombique, qui se décompose encore à son tour par la continuité de l'action du calorique en :

$$\overset{\text{Culot.}}{(4\,Pb + 2\,S)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{((2\,Pb + 2\,S) + (2\,Pb + 4\,S))}$$

où il continue à se vaporiser de la galène $2Pb + 4S$, suivie du sous-sulfure plombique $2Pb + 2S$, qui laisse, sous forme de culot, $4Pb + 2S$, ou le sous-sulfure plombeux de Bredberg : ainsi la formule primitive devient successivement :

$$\overset{\text{Vaporisation.}}{((8\,S) + (6\,Pb + 12\,S) + (2\,Pb + 2\,S))} + \overset{\text{Culot.}}{((4Pb + 2S))}$$

D'après cela, on aurait en nombres :

Vaporis.	soufre.	8 at.	16,08			
	galène.	6 at.	179,46	251,34 : 12 =	20,94	29,91
	sous-sulfure $Pb\,S$	2 at.	55,80			
Culot . .	sous-sulfure $Pb^2\,S$	4 at.	107,56	107,56 : 12 =	8,97	

où les chiffres 8,97 et 20,90 approchent suffisamment de la réalité 8,86 et 21,05, pour que l'explication donnée puisse être considérée comme rigoureuse, surtout si l'on a égard à l'augmentation réelle de vaporisation dans l'essai, par suite de l'émanation des gaz de la brasque ou aux autres pertes accidentelles.

Sulfure de plomb et soufre.

Une faible dose de soufre ne modifie pas notablement les résultats, ainsi

Sulfure de plomb 1 at.....	29,91	33,93
Soufre 2 at	4,02	
ont laissé un culot ductile 2 *Pb S*..	8,65	9,45
et une matte pesant.....	0,80	

Mais, dans le cas d'une très forte addition de ce combustible, comme :

Sulfure de plomb 1 at....	29,91	60,06
Soufre.....	30,15	

on a obtenu un culot surmonté d'une matte volumineuse, qu'on n'a pas pu doser à cause du mélange de poussier de charbon aggloméré par le sulfure. On s'est donc borné à peser le culot semi-ductile, dont le poids ne s'est élevé qu'à 4,02, ou à la moitié seulement du sous-sulfure Pb^2S obtenu dans les cas précédens.

Si au sulfure de plomb on ajoute d'autres sulfures, les phénomènes se modifient suivant leur volatilité, leur affinité pour le soufre et leur affinité pour le sulfure de plomb. Nous pouvons les diviser en deux classes : l'une renfermera ceux qui ont pour le soufre plus d'affinité que le plomb, l'autre ceux qui en ont une moindre ; dans la première classe nous distinguerons encore les sulfures volatils et ceux qui sont fixes, et nous commencerons par les premiers.

Sulfure de plomb et sulfure d'arsenic.

Le sulfure d'arsenic, outre qu'il est un sulfurant énergique, joue encore un rôle très électro-négatif en présence des autres sulfures; la vaporisation augmente donc beaucoup en sa présence, car il cède constamment du soufre au plomb qui tendrait à se réduire, et il entraîne d'un autre côté son sulfure par combinaison. Aussi les anciens métallurgistes l'ont-ils avec raison surnommé le voleur des métaux.

Sulfure de plomb 1 at. $Pb\,S^2$	29,91	43,34
Sulfure rouge d'arsenic 1 at. $As\,S^2$ ..	13,43	

ont laissé pour résidu un culot surmonté, comme dans le dernier essai ci-dessus, d'une matière fortement boursoufflée, friable et composée de beaucoup de charbon agglutiné par un peu de sulfure. Le métal était lui-même presque complètement ductile, preuve qu'il ne contenait que des traces de soufre ou d'arsenic, et il pesait seulement ..... 2,72 } 43,34

D'où vaporisation 40,62

On peut expliquer ce résultat par deux hypothèses. Suivant l'une, il se sublimerait d'abord du soufre libre, puis un sulfo-sel d'arsenic et de plomb, de l'arsenic libre, et il resterait du plomb pur en culot; suivant la seconde hypothèse, il s'échapperait dans le principe un sulfure d'arsenic plus sulfuré que l'orpiment suivi du sulfo-sel, et le résidu serait du plomb métallique.

Nous nous tiendrons à la première de ces hypothèses, comme étant plus conforme à l'expérience, qui nous ap-

prend que le sulfure d'arsenic est désulfuré par le plomb.

On aurait donc, en supposant le mélange primitif égal à

$$12\,Pb + 12\,As + 48\,S$$

la transformation suivante :

$$\overbrace{((4\,S) + (11\,Pb\,S^2 + 11\,As\,S^2) + (As))}^{\text{Vaporisation.}} + \overbrace{(Pb)}^{\text{Culot.}}.$$

En effet :

Vaporisation	$4\,S$	=	8,04	: 12	=	0,66	41,18	43,33
	$11\,Pb\,S^2$	=	329,01	: 12	=	27,42		
	$11\,As\,S^2$	=	147,73	: 12	=	12,31		
	As	=	9,41	: 12	=	0,79		
Culot.....	Pb	=	25,89	: 12	=	2,15	2,15	

où les nombres 2,15 et 41,18 ne diffèrent pas assez de ceux réels 2,72 et 40,61 pour infirmer le résultat établi par le calcul, surtout si l'on considère que le culot 2,72 n'était pas complètement ductile, et que par conséquent la température n'a pas été suffisante pour expulser jusqu'aux dernières traces d'arsenic.

Une dose de réalgar plus que double ne provoque pas une vaporisation plus forte sur le plomb ; ainsi :

Sulfure de plomb.....	30,00	60,00
Sulfure d'arsenic	30,00	

ont laissé un culot encore moins ductile que le précédent, pesant par conséquent un peu plus, c'est-à-dire de 3^g,00. Cette augmentation ne tient qu'à un défaut de chauffage, qui a empêché tout l'arsenic de se sublimer.

Sulfure de plomb et sulfure de mercure.

Le sulfure de mercure est aussi vaporisable que celui d'arsenic, mais ses affinités sont beaucoup moins énergiques : aussi laisse-t-il plus de plomb au culot ; ainsi :

Sulfure de mercure $Hg\,S^2$.	29,33	59,24
Sulfure de plomb $Pb\,S^2$...	29,91	

ont laissé un culot total très ductile, et recouvert d'une petite quantité de matte trop minime pour être appréciée ; il pesait..... 6,56

D'où vaporisation..... 52,68

La formule du mélange $12\,Pb\,S^2 + 12\,Hg\,S^2$ devient donc dans ce cas :

$$\overset{\text{Culot.}}{(3\,Pb)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{\big((3\,Hg) + (9\,Hg\,S^2 + 9\,Pb\,S^2) + (12\,S)\big)}$$

à moins qu'on ne veuille admettre, comme M. Berthier l'a déjà fait dans ses recherches sur les réactions de l'oxide de plomb et les sulfates métalliques (*Annales des Mines*, t. II, p. 388), qu'il puisse se former, à une température convenable, un sulfure de mercure plus sulfuré que le cinabre HgS^2, et dont la composition serait dans ce cas Hg^2S^5. En partant de la formule établie ci-dessus, qui me paraît mieux s'accorder avec les faits, nous aurons :

Vaporisation	$12\,S$	= 24,12	: 12	= 2,01		52,76	59,23
	$9\,Pb\,S^2$	= 269,19	: 19	= 22,43			
	$9\,Hg\,S^2$	= 263,97	: 12	= 21,99			
	$3\,Hg$	= 75,93	: 12	= 6,33			
Culot.....	$3\,Pb$	= 77,67	: 12	= 6,47	6,47		

Jusqu'à présent, dans la division établie des métaux moins sulfurables que le plomb, nous n'avons considéré que ceux qui sont éminemment volatils, et nous avons vu qu'en se vaporisant ils laissaient le plomb libre en plus ou moins grande proportion; mais, si les métaux ont une certaine fixité, ils se substituent au plomb et le maintiennent dans la matte, ou déterminent sa vaporisation complète comme nous allons voir pour le sulfure d'antimoine.

Sulfure de plomb et sulfure d'antimoine.

Soient les mélanges suivans :

	(1)	(2)	(3)
Sulfure de plomb 2 at...	59,82	1 at. 29,91	1 at. 29,91
Sulfure d'antimoine 1 at.	22,16	1 at. 22,16	2 at. 44,32
Masses totales.....	81,98	52,07	74,23
Culots produits.....	43,30	26,65	38,50
Vaporisation.....	38,68	25,42	35,73

Ce qui conduit aux formules :

Vaporisation Matte. Métaux et alli

(1) $24\,PbS^2 + 12\,SbS^3 = \big((54\,S) + (12\,PbS^2)\big) + \big((3\,PbS^2) + (9\,Pb + 12\,S$

(2) $12\,PbS^2 + 12\,SbS^3 = \big((18\,S) + (9\,Pb\,S^2)\big) + \big((3\,PbS^2 + 6\,SbS^3) + (6$

(3) $12\,PbS^2 + 24\,SbS^3 = \big((36\,S) + (12\,PbS^2)\big) + \big((12\,SbS^3) + (12\,Sb)\big)$

Ces formules calculées nous donnent :

	(1)	(2)	(3)
Culot.....	43,01	26,61	38,28
Vaporisation...	38,94	25,44	35,94
Totaux	81,95	52,05	74,22

Les pertes par sublimation ont porté uniquement sur le plomb et le soufre, et plus le mélange primitif contenait de plomb, plus aussi la dose relative d'antimoine réduit est considérable, à moins d'un trop grand excès de sulfure de ce dernier métal, qui occasione la vaporisation complète du sulfure de plomb, après lequel il se vaporiserait lui-même.

Les culots possédaient des caractères qui venaient à l'appui de ces formules : en effet, ils étaient cassans, blancs, laminaires, à facettes cependant moindres que celles de l'antimoine pur; comme la matte ne s'était pas isolée du métal, on observait une inégalité dans la couleur et la texture, qui indiquait un simple mélange mécanique de l'antimoine métallique et du sulfure correspondant.

Dans la seconde de ces formules, nous voyons en outre que la matte $3PbS^2 + 6SbS^3 = PbS^2 + 2SbS^3$ est une zinkenite qui s'est constituée sous l'influence de l'antimoine. Il ne faudrait pas en conclure que ce minerai possède une certaine fixité; car le troisième mélange $12PbS^2 + 24SbS^3 = PbS^2 + 2SbS^3$, qui, dès le principe constituait la zinkenite, s'est décomposé de telle manière que tout le plomb a été entraîné, et qu'il n'est resté que de l'antimoine métallique mélangé de sulfure, ou peut-être un sous-sulfure Sb^2S^3.

On peut éprouver quelque difficulté à admettre que la sublimation ait porté uniquement sur le plomb; néanmoins il est facile de s'en rendre compte, si l'on considère que, d'un côté, l'antimoine métallique est plus fixe que le sulfure de plomb, et que de l'autre, l'antimoine sulfuré restitue constamment du soufre au plomb, à

mesure que celui-ci en perd par les actions combinées de la chaleur et du charbon. Il y a donc ici une désulfuration progressive de l'antimoine.

Sulfure de plomb et sulfure de bismuth.

Le bismuth sulfuré est un sulfurant moins énergique que le sulfure d'antimoine, quoiqu'il soit encore réductible par le plomb métallique; aussi ne se réduit-il pas au même degré que l'antimoine, et son sulfure étant d'ailleurs volatil, il s'en échappe une partie qui est entraînée par le sulfure de plomb.

Ainsi :

Sulfure de bismuth 1 at.....	21,76	51,67
Sulfure de plomb 1 at.....	29,91	
ont donné un culot total pesant		37,05
D'où vaporisation.....		14,62

Le culot était très peu ductile, mais à sa base se trouvait un petit globule de bismuth, parfaitement pur et malléable, qui s'était liquaté du reste. La couleur du culot en général était grise, à texture cristalline, et il ne se laissait pas pulvériser, quoique cassant. D'après les données ci-dessus, on peut diviser la formule $12\,Bi + 12\,Pb + 48\,S$ du mélange en

$$\overset{\text{Métal.}}{\left((3\,Bi)\right.} + \overset{\text{Matte.}}{\left.(9\,Pb\,S^2 + 6\,Bi\,S^2)\right)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{\left(3\,Pb\,S^2 + 3\,Bi\,S^2 + 6\,S\right)}$$

ce qui donnerait en nombres :

Culot.....	$3\,Bi$	= 4,43	37,75	51,67
	$6\,Bi\,S^2$	= 10,88		
	$9\,Pb\,S^2$	= 22,44		
Vaporisation	$3\,Pb\,S^2$	= 7,48	13,92	
	$3\,Bi\,S^2$	= 5,44		
	$6\,S$	= 1,00		

Sulfure de plomb et sulfure d'argent.

Le sulfure d'argent se comporte d'une façon analogue à celui de bismuth, en ce qu'il se réduit partiellement en argent métallique; mais, comme celui-ci est fixe, il reste en plus grande proportion dans la matte. Ainsi :

Sulfure d'agent 1 atr.....	31,05	60,96
Sulfure de plomb 1 at.....	29,91	
ont laissé un culot pesant....		53,50
D'où vaporisation.....		7,46

Le culot obtenu était analogue à une galène à fines et à moyennes facettes, et infiltré d'argent métallique sous forme de veinules blanches, qui lui communiquaient une extrême tenacité.

Dans ce cas, la formule $12\,Pb\,S^2 + 12\,Ag\,S^2$ devient :

$$\underbrace{(3\,Ag)}_{\text{Métal.}} + \underbrace{(9\,Ag\,S^2 + 9\,Pb\,S^2)}_{\text{Matte.}} + \underbrace{(3\,Pb\,S^2) + (6\,S)}_{\text{Vaporisation.}}$$

et donne en nombres

Métal.....	$3\,Ag$	= 6,76		60,96
Matte.....	$9\,Ag\,S^2$	= 23,28	52,48	
	$9\,Pb\,S^2$	= 22,44		
Vaporisation	$3\,Pb\,S^2$	= 7,48	8,48	
	$6\,S$	= 1,00		

Le culot total obtenu était à la vérité plus fort de 1,802 que celui calculé, mais cet excès s'explique très bien par la difficile sublimation de la galène en présence d'un sulfure métallique fixe pour lequel elle a une certaine affinité, puisqu'on les rencontre presque toujours en présence l'un de l'autre dans la nature.

Il nous reste à considérer les sulfures métalliques qui ne se décomposent pas par le plomb. Suivant toujours la subdivision établie en sulfures fixes et en sulfures volatils, nous avons à considérer d'abord, sous ce dernier rapport, le sulfure d'étain.

Sulfure de plomb et sulfure d'étain.

Sulfure d'étain $Sn\,S^2$ 1 at....	18,72	48,63
Sulfure de plomb $Pb\,S^2$ at...	29,91	
ont laissé un culot pesant....		17,70
Perte par vaporisation		30,93

Le culot était lui-même composé de deux parties séparables, savoir : d'une matte noire, laminaire, et d'un régule ductile, mais très imparfaitement, à cause de l'imbibition d'une portion de matte qui le rendait noir dans la cassure et en augmentait le poids au point de le porter à 10,662, dosage qui ne peut être d'aucune valeur par ce motif.

La formule qui satisfait le mieux aux résultats obtenus est $12\,Sn\,S^2 + 12\,Pb\,S^2 =$

$$\underbrace{(3Pb)}_{\text{Culot.}} + \underbrace{(3PbS^2 + 3SnS^2)}_{\text{Matte.}} + \underbrace{(6PbS^2 + 9SnS^2 + (6S))}_{\text{Vaporisation.}}$$

ce qui donne en nombres :

Culot.....	$3\,Pb$	=	6,47	6,47	18,63	48,63
Matte.....	$3\,Pb\,S^2$	=	7,48	12,16		
	$3\,Sn\,S^2$	=	4,68			
Vaporisation	$6\,Pb\,S^2$	=	14,95	30,00	30,00	
	$9\,Sn\,S^2$	=	14,05			
	$6\,S$	=	1,00			

On retrouve encore dans cette matte la tendance que possède le soufre à se partager également entre l'étain et le plomb ; elle a déjà été signalée dans mes recherches sur les sulfures métalliques. Cette concordance dans des résultats obtenus à des températures ou dans des circonstances bien différentes, mérite d'être prise en considération dans un travail du genre de celui-ci, dans lequel l'imperfection des moyens employés peut faire douter de l'exactitude de quelques résultats. Une analogie semblable se rencontre pour le rôle du sulfure d'antimoine, et j'y renvoie par la même occasion.

Sulfure de plomb et sulfure de cuivre.

Le sulfure de cuivre est moins sujet que le sulfure d'étain à s'imbiber dans le plomb métallique ; aussi va-t-il nous offrir des résultats plus exacts pour la partie ductile du culot. En outre, il est fixe comme presque tous les sulfures suivans, ce qui modifie les résultats en ce qu'il n'y a que le plomb et le soufre qui soient entraînés.

Sulfure de cuivre $Cu\,S$ 1 at....	9,92	39,83
Sulfure de plomb $Pb\,S^2$ 1 at...	29,91	
ont laissé un culot total composé		
de matte.....	30,15	34,80
plomb ductile.....	4,65	
D'où vaporisation.....	5,03	39,83

La formule $12\,Pb\,S^2 + 12\,Cu\,S =$

$$\underbrace{(2\,Pb)}_{\text{Métal.}} + \underbrace{(12\,Cu\,S + 8\,Pb\,S^2)}_{\text{Matte.}}\Big) + \underbrace{(2\,Pb\,S^2 + 4\,S)}_{\text{Vaporisation.}}$$

laquelle traduite en nombres donne :

Métal.....	$2\,Pb$	4,31	4,31	39,83
Matte.....	$12\,Cu\,S$	9,92	29,86	
	$8\,Pb\,S^2$	19,94		
Vaporisation	$2\,Pb\,S^2$	4,99	5,65	
	$4\,S$	0,66		

Une plus forte dose de cuivre sulfuré ne change pas notablement les résultats, quant à la vaporisation.

Sulfure de cuivre $Cu\,S$.....	30,00	60,00
Sulfure de plomb $Pb\,S^2$....	30,00	
ont laissé un culot total....	55,20	
D'où vaporisation.....	4,80	
Le culot de plomb ductile pesait	4,45	55,20
Reste donc pour la matte.....	50,75	

Dans le premier cas, la matte était très plombeuse, sa texture analogue à celle d'une galène, formant comme un moiré granite à fond noir; dans le second cas, elle était rayonnée, et la couleur noire du sulfure de cuivre y dominait.

Sulfure de plomb et sulfure de fer.

Le sulfure de fer ayant des affinités moins prononcées que le sulfure de cuivre, a laissé davantage de plomb se dégager à l'état de sulfure.

Protosulfure de fer 1 at. $Fe\,S^2$..		10,80	40,71
Sulfure de plomb 1 at. $Pb\,S^2$...		29,91	
ont laissé un culot total pesant..			33,15
composé de plomb métallique..	2,20	33,15	
composé de sulfure double	30,95		
D'où vaporisation.....			7,56

résultats qui donnent lieu à la formule :

$$\overset{\text{Métal.}}{\big((Pb)} + \overset{\text{Matte.}}{(12\,Fe\,S^2 + 8\,Pb\,S^2)\big)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{\big(3\,Pb\,S^2 + 2\,S\big)}$$

laquelle, traduite en nombres, donne :

Métal.....	Pb	2,16	2,16	40,70
Matte	$12\,Fe\,S^2$	10,80	30,74	
	$8\,Pb\,S^2$	19,94		
Vaporisation	$3\,Pb\,S^2$	7,48	7,80	
	$2\,S$	0,32		

Le même essai, répété avec environ trois fois autant de proto-sulfure de fer, a donné une vaporisation de plomb plus forte, et en même temps on n'a pas obtenu du culot ductile : probablement qu'il est resté, non pas combiné, mais imbibé dans la matte.

Protosulfure de fer 3 at....	30,00	60,00
Sulfure de plomb 1 at.....	30,00	
ont laissé un culot total pesant		48,80
D'où vaporisation.....		11,20

Dans les deux cas, la matte était une combinaison des deux sulfures ; mais la vaporisation totale a été en outre très faible quant au plomb comme pour le sulfure de cuivre; résultat qui démontre combien des affinités énergiques, jointes à une certaine fixité d'un des sulfures, suffisent pour modérer la vaporisation. Nous en avons déjà vu d'autres exemples pour les sulfures réductibles par le plomb, et c'est dans ce sens qu'il faut entendre ce que dit Vallérius (*Elem. Metallurgiæ*, p. 164) quand il avance, d'après quelques expériences trop peu développées, que : « *Sulphur non volatilisare metalla, sed eadem potius in igne conservare;* » ce qui n'est pas toujours exact, ainsi qu'on a pu le voir suffisamment dans le cours de ces expériences.

Sulfure de plomb et persulfure de fer.

Le persulfure de fer ne joue d'autre rôle qu'en ce que l'excès de soufre qu'il contient entraîne le plomb métallique, agissant en cela comme les sulfures sulfurans, et il laisse la matte constituée comme pour le proto-sulfure de fer ; car un mélange de :

Persulfure de fer $Fe\,S^4$ 1 at...	14,83	44,74
Sulfure de plomb $Pb\,S^2$ 1 at..	29,91	
a laissé un culot total sans plomb ductile		30,50
D'où vaporisation.....		14,24

Ce qui change la formule $12\,Fe\,S^4 + 12\,Pb\,S^3$ du mélange en celle-ci :

$$\overset{\text{Matte.}}{\left((12\,Fe\,S^2 + 8\,Pb\,S^2)\right)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{\left(4\,Pb\,S^2 + 24\,S\right)}$$

de laquelle on déduit :

Matte	$12\,Fe\,S^2$	10,80	30,74	44,73
	$8\,Pb\,S^2$	19,94		
Vaporisation	$4\,Pb\,S^2$	9,97	13,99	
	$24\,S$	4,02		

Sulfure de plomb et sulfure de barium.

Le sulfure de barium a des affinités encore moindres que le sulfure de fer ; aussi laisse-t-il encore échapper davantage de plomb sulfuré, et il n'y a pas formation de plomb métallique.

Sulfate de baryte 1 at...	29,16	tenant $Ba\,S^2$	21,16	51,07
Sulfure de plomb 1 at. ...			29,91	
ont laissé un culot.				31,35
D'où vaporisation				19,72

On a donc l'équation $12\,Ba\,S^2 + Pb\,S^2 =$

$$\overset{\text{Culot.}}{\left(12\,Ba\,S^2 + 4\,Pb\,S^2\right)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{\left(8\,Pb\,S^2\right)}$$

qui, convertie en nombres, donne :

Culot.....	$12\,Ba\,S^2$	21,16	31,13	51,07
	$4\,Pb\,S^2$	9,97		
Vaporisation	$8\,Pb\,S^2$	19,94	19,94	

On pourrait supposer que l'oxigène du sulfate de baryte, en se portant sur le soufre du sulfure en aurait converti une portion en gaz sulfureux ; mais, en présence d'un excès de carbone, comme c'est ici le cas, cette action n'a pas lieu. Il en est de même entre l'oxide de plomb et le sulfure ou le sulfate du même métal, qui produisent simplement, dans ce cas, les doses respectives de plomb métallique et de sulfure. Pour démontrer, au reste, ce fait, je formai directement du sulfure de barium, et je fis le mélange de :

Sulfure de barium 1 at. . .	21,16	51,07
Sulfure de plomb 1 at. . . .	29,91	
Il produisit un culot pesant		31,30
D'où vaporisation.		19,77

Résultat identique au précédent. Dans l'un et dans l'autre, le culot était bulleux, à éclat sub-résineux, de couleur rouge-brunâtre, à poussière rouge, très homogène et bien fondu.

Sulfure de plomb et sulfure de zinc.

La vaporisation augmente encore en présence du sulfure de zinc, qui n'a aucune affinité pour le sulfure de plomb ; car :

Blende 1 at.	12,08	41,99
Galène 1 at.	29,91	
ont produit un culot pesant		18,64
D'où vaporisation		23,35

Avant de discuter ce résultat, je dois observer que la blende que j'ai employée, et qui était naturelle, soumise seule à l'essai, a donné un déchet qui s'élevait jusqu'à 2,86 pour 12,08, par suite de la décomposition qu'elle éprouve au creuset brasqué (Voir mes recherches sur les sulfures métalliques). Retranchant cette quantité de celle de la blende ci-dessus, nous aurons 12,08 — 2,86 = 9,22, et le mélange deviendra :

Blende.....	9,22	39,13
Galène.....	29,91	
Culot.....		18,64
Vaporisation .		20,49

Le culot se compose de la blende restante	9,22	18,64
Plus d'un mélange plombeux.....	9,42	

Or, ce dernier poids est tellement approchant de celui 9,45, obtenu en ajoutant au sulfure de plomb une faible quantité de soufre, qu'il devient évident que la blende n'a agi dans ce cas qu'en vertu de son soufre mis en liberté par l'action décomposante du charbon, et que le résidu n'était composé que de blende, de sulfure de plomb PbS et de sulfure PbS^2 en petite proportion. Ainsi donc, si la blende n'éprouvait pas de décomposition, elle ferait simplement la fonction d'un excipient poreux, comme pourrait le faire dans les mêmes circonstances du sable quartzeux. Le culot dénotait d'ailleurs suffisamment qu'il n'y avait eu aucune combinaison stable ; car il était peu homogène, très bulleux, s'égrénait sous le couteau en différentes places, prenait en d'autres l'éclat métallique du plomb, et se laissait

alors même rayer, ce qui indique des globules ductiles du sous-sulfure. Ce résultat confirme encore ce que nous avions annoncé précédemment de la faible action vaporisante qu'exerce le zinc métallique ajouté en petite quantité.

Sulfure de plomb, sulfure de fer et sulfure de zinc.

Le sulfure de fer peut servir de moyen de combinaison entre les deux sulfures précédens, en donnant lieu à la formation d'un sulfure triple.

Blende 1 at.....	12,08	93,50
Protosulfure de fer 2 at.	21,60	
Sulfure de plomb 2 at.	59,82	
ont laissé un culot pesant		61,27
D'où vaporisation..		32,23

Cette dernière se compose de la perte qui a lieu sur le sulfure de zinc et sur celui de plomb; or, mes recherches sur les sulfures métalliques m'ont donné pour la première, en présence de deux atomes de sulfure de fer, la quantité 1,68, qui, retranchée de la vaporisation totale, laisse, pour celle que le plomb seul a dû éprouver le nombre..... 30,55

ou environ un atome de galène. 29,91

Le second atome de celui-ci est donc resté en combinaison dans le culot; d'après cela, la formule du mélange $24\,Pb\,S^2 + 24\,Fe\,S^2 + 12\,Zn\,S^2$ devient :

$$\underbrace{(12\,Zn\,S^2 + 12\,Pb\,S^2 + 24\,Fe\,S^2)}_{\text{Culot.}} + \underbrace{(12\,Pb\,S^2)}_{\text{Vaporisation.}}$$

La matte était d'ailleurs homogène, parfaitement fondue, et ne contenait que quelques bulles ; son éclat était submétallique, sa couleur noire-brunâtre, et elle ne renfermait pas la moindre trace de parties ductiles.

Les conséquences que l'on peut déduire de ces recherches sont assez développées par l'inspection des formules, pour qu'il soit superflu de les résumer ; mais, malgré la coïncidence assez remarquable qui existe entre les expériences et les calculs, on pourra me reprocher d'avoir abusé de leur emploi, en ce qu'une variation de température en plus ou en moins eût modifié tous ces résultats. A cette objection, dont je sens toute la valeur, je répondrai qu'il paraît exister des points stationnaires produits par les nouvelles combinaisons qui se sont formées, et qu'il eût fallu pour les vaincre faire usage de forces supérieures. Ainsi beaucoup de sulfo-sels de Berzélius, soumis à la distillation, ont laissé des sulfures doubles basiques ; de même, parmi les oxi-sels, on a l'exemple du sélénite de plomb, qui, au rouge blanc, entre en ébullition et donne un sublimé d'acide sélénieux, mais, au bout de quelque temps, l'ébullition s'arrête et il reste un sous-sel ; le séléniure d'arsenic offre des phénomènes analogues. Je pourrais encore multiplier les exemples; mais ils suffisent, je crois, pour établir que c'est un pareil équilibre qui s'est constitué à la température et dans les circonstances où j'ai opéré.

Résumé des expériences de M. Descostils sur la vaporisation de la galène.

M. Descostils a soumis le même sulfure à une série

d'expériences, ayant pour but de faire voir à quel point les courans de gaz en déterminent la vaporisation. Malheureusement, il n'a guère laissé d'expressions numériques, qui eussent fourni probablement des données importantes. Cependant je vais résumer ces résultats de la manière suivante :

L'air atmosphérique ou l'oxigène produisit abondamment du gaz sulfureux, du sulfate en vapeurs, et il resta un culot de plomb pesant à peu près la moitié de la galène employée. On peut en déduire que la galène PbS^2 s'est convertie en :

$$\overset{\text{Culot.}}{\left(\frac{Pb}{2}\right)} + \overset{\text{Vaporisation.}}{\left(\frac{\dot{\dot{P}}b\,\dot{\dot{\dot{S}}}^2}{2} + \frac{\ddot{S}^2}{2}\right)}$$

La vapeur d'eau détermine la vaporisation de la galène, en laissant du sulfure de plomb non altéré, du plomb métallique et de l'oxide. Il se dégage de l'hydrogène et du gaz sulfureux. Une partie de l'eau a donc été décomposée, quoique le plomb métallique pur ne jouisse pas de cette propriété.

L'acide carbonique et le gaz sulfureux n'entraînent que du sulfure non décomposé, qui se dépose plus loin sous forme de cristaux. Il est probable qu'une vaporisation plus forte est résultée du dernier de ces gaz.

L'hydrogène entraîne du sulfure; il y a, en outre, une formation de plomb métallique et d'hydrogène sulfuré. Cependant M. Rose n'admet pas d'action de la part de l'hydrogène : on ne peut expliquer cette contradiction entre ces deux chimistes que par la différence de température à laquelle l'un et l'autre ont opéré; car M. Des-

costils observe qu'il est nécessaire que la chaleur ait une certaine intensité. Il paraît donc que, dans ce cas, il se forme une décomposition analogue à celle qui a lieu par la chaleur seule, et qu'elle a néanmoins été favorisée ici par le courant de gaz.

Un mélange d'air et de gaz sulfureux a laissé beaucoup moins de plomb que l'air atmosphérique seul; il y a, en outre, une formation de sulfate.

Tels sont les principaux résultats obtenus par ce chimiste, qui, effrayé de la perte qu'il produisait ainsi, proposa l'emploi du fer métallique comme absorbant du soufre, parce que, ayant ainsi une réduction très prompte en plomb métallique, beaucoup moins volatil que le sulfure, on aurait de plus l'avantage de ne pas provoquer de dégagemens de gaz, qui entraînent le métal avec eux. J'ai déjà examiné, dans mes recherches sur les sulfures, quelques-unes des circonstances que présente ce dernier mode de traitement, et il me reste à établir, dans un autre mémoire, quels sont les divers moyens dont le métallurgiste peut disposer pour atteindre le but que se proposait M. Descostils, sans recourir à l'emploi dispendieux de ce métal.

Note sur le Fluor;

Par M. Aimé.

D'après M. Berzélius, les gaz chlore, acide sulfureux, acide hydrochlorique, fluosilicique, ammoniaque, etc. n'attaquent pas le caoutchouc. Mis en diges-

tion avec l'acide sulfurique concentré, il ne se charbonne qu'au bout de quinze à vingt jours. L'acide nitrique froid ne fait que le jaunir faiblement. Enfin le caoutchouc est insoluble dans les alcalis. M. Faraday fit bouillir du caoutchouc dans une dissolution d'hydrate potassique si concentrée qu'elle se figeait à la température ordinaire et le caoutchouc n'en fut pas dissous, il devint seulement perlé sur les bords.

Or il résulte des recherches qui ont été entreprises sur le fluor, que celui-ci a une très grande analogie avec le chlore; il était donc curieux de rechercher si le caoutchouc ne pourrait pas servir à recueillir le fluor.

L'expérience était facile à faire avec le fluorure d'argent puisque ce corps est décomposé à froid par le chlore. J'ai donc pris un ballon tubulé en verre dans l'intérieur duquel se trouvait étendue une membrane de caoutchouc sur laquelle j'avais placé du fluorure d'argent bien sec; j'ai fait ensuite arriver un courant de chlore très bien desséché. Le fluorure a été décomposé. J'ai alors arrêté l'opération, et j'ai reconnu dans l'intérieur du ballon des vapeurs d'acide hydrofluorique; le caoutchouc avait été charbonné fortement dans la partie qui supportait le fluorure d'argent. Ainsi le caoutchouc qui résiste aux agens les plus énergiques est décomposé par le fluor. Ce fait est important à noter puisqu'il est une nouvelle preuve de la supériorité des affinités du fluor sur celles d'un grand nombre d'autres corps.

FIN DU TOME CINQUANTE-CINQUIÈME.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	760,30	+ 6,7	74	760,12	+ 9,5	65	760,75	+ 9,0	51	762,08	+ 5,7	76	+ 9,5	+ 2,7	Nuageux.	O.
2	765,80	+ 8,0	73	765,68	+12,3	48	764,72	+12,8	36	765,32	+ 8,3	80	+12,8	+ 2,8	Nuageux.	N. O.
3	766,72	+ 9,4	60	765,80	+14,5	40	764,75	+14,2	36	766,05	+10,0	80	+14,5	+ 3,0	Légers nuages.	S. E.
4	767,74	+ 7,5	75	766,95	+ 9,4	50	765,70	+11,2	40	765,50	+ 8,5	60	+11,2	+ 4,0	Nuages clairs.	N. N. E.
5	764,70	+ 9,1	76	764,20	+11,2	65	763,38	+ 9,7	64	763,75	+ 9,2	78	+11,2	+ 6,8	Couvert.	N.
6	765,34	+ 9,6	75	765,10	+13,0	55	764,17	+12,5	52	765,05	+ 7,8	63	+13,0	+ 4,5	Nuageux.	N. E.
7	764,92	+10,0	60	764,08	+12,2	48	762,63	+14,2	45	762,08	+11,2	50	+14,2	+ 2,8	Beau.	E. N. E
8	762,36	+10,1	73	762,00	+11,0	56	761,66	+10,5	60	762,05	+ 6,0	75	+11,0	+ 5,0	Nuageux.	N. E.
9	763,16	+ 5,2	56	762,14	+ 7,5	50	760,89	+ 8,7	46	761,35	+ 5,0	55	+ 8,7	+ 0,7	Beau.	N. E.
10	761,50	+ 4,8	65	760,90	+ 8,5	44	759,74	+ 8,5	43	759,80	+ 3,5	80	+ 8,5	+ 0,0	Nuageux.	N. N. E.
11	758,97	+ 5,5	70	758,27	+ 8,5	45	757,24	+ 8,7	40	757,44	+ 2,2	89	+ 8,5	+ 1,7	Très-nuageux.	N.
12	754,22	+ 3,5	98	754,28	+ 5,5	90	753,90	+ 6,8	65	756,00	+ 2,5	90	+ 6,8	+ 1,3	Couvert.	N. N. O.
13	759,68	+ 3,7	83	760,30	+ 7,2	60	760,18	+ 8,4	40	762,16	+ 2,5	60	+ 8,4	+ 0,7	Très-nuageux.	N.
14	765,17	+ 4,8	78	764,40	+ 9,2	50	762,10	+11,0	35	765,05	+ 7,3	40	+11,0	+ 0,0	Nuageux.	N. E.
15	766,90	+ 9,2	50	765,50	+12,2	35	764,62	+13,6	35	764,62	+10,0	35	+13,6	+ 1,2	Petits nuages.	N. E.
16	763,54	+ 9,3	44	762,20	+12,8	30	760,77	+14,0	45	760,70	+10,0	35	+14,0	+ 1,3	Beau.	E.
17	760,24	+10,2	52	758,80	+13,4	45	758,28	+14,4	40	758,55	+11,1	50	+14,4	+ 4,7	Nuageux.	E. fort.
18	758,55	+12,0	50	758,20	+15,7	40	757,84	+17,4	35	758,38	+15,5	40	+17,4	+ 4,6	Nuages clairs.	E.
19	759,80	+13,2	51	759,56	+19,8	51	758,74	+21,0	40	759,86	+14,6	60	+21,0	+ 8,0	Nuageux.	S. O.
20	761,00	+16,0	58	760,38	+18,8	49	759,57	+20,0	46	760,87	+14,5	46	+20,0	+ 7,5	Beau.	S. E.
21	762,28	+12,3	65	761,75	+14,4	45	760,72	+14,8	35	761,50	+10,0	60	+14,8	+ 6,4	Nuageux.	N.
22	761,38	+ 7,2	78	760,90	+10,2	60	759,97	+12,0	56	760,84	+10,0	55	+12,0	+ 3,4	Nuageux.	N. N. E.
23	760,85	+ 8,0	65	760,26	+12,1	56	759,42	+14,4	50	760,94	+10,0	68	+14,4	+ 3,9	Nuageux.	N.
24	762,37	+ 8,6	62	761,62	+12,0	44	760,83	+12,9	40	761,75	+ 6,0	65	+12,9	+ 3,5	Petits nuages.	N. N. E.
25	760,52	+ 6,2	65	759,88	+ 8,2	65	758,76	+10,4	56	758,77	+ 7,4	70	+10,4	+ 4,4	Très-nuageux.	N. E.
26	757,53	+10,0	65	756,48	+11,8	50	754,92	+13,4	50	753,84	+ 9,6	60	+13,4	+ 5,4	Nuageux.	N. E.
27	749,18	+13,6	60	747,40	+19,4	46	744,97	+22,0	40	744,03	+17,2	48	+22,0	+ 3,0	Nuageux.	S. E.
28	744,39	+14,4	68	743,84	+16,8	64	742,37	+16,0	67	742,75	+10,4	95	+16,8	+10,4	Couvert.	S.
29	742,75	+16,3	64	743,03	+19,2	64	743,25	+13,0	85	745,47	+14,0	90	+19,2	+ 8,0	Nuageux.	S.
30	748,82	+13,4	80	749,17	+14,1	74	749,53	+15,4	60	751,02	+13,0	81	+15,4	+10,0	Pluie.	S. O.
1	764,25	+ 8,0	69	763,70	+10,9	52	762,84	+11,1	47	763,30	+ 5,5	70	+11,5	+ 3,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	760,81	+8,9	63	760,19	+12,1	50	759,52	+10,5	42	760,36	+ 9,0	55	+13,5	+ 3,1	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,770
3	755,01	+11,0	67	754,43	+13,8	57	753,47	+14,4	54	754,10	+10,7	69	+15,1	+ 5,8	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse, 2,480
	760,02	+ 9,3	66	759,44	+12,3	53	758,61	+12,0	48	759,25	+ 8,4	64	+13,4	+ 4,0	Moyennes du mois, +8,7.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

Sur le Rapport de la Densité des gaz à leur poids atomique; par *E. Mitscherlich*. 5

Sur la Benzine et les Acides des Huiles et des Stéaroptes; par *E. Mitscherlich*. 41

Rapport sur la Situation des Conduites d'eau des Fontaines de Grenoble. 49

Observations sur la Production de Tubercules ferrugineux dans les tuyaux des fontaines de la ville de Grenoble; par M. *J. Fournet*. 60

Mémoire sur les Chaleurs spécifiques des corps solides et liquides; par M. *Avogadro*. 80

Observations météorologiques du mois de janvier. 112

Mémoire sur la Composition de l'Éther et de ses Combinaisons; par M. *Justus Liebig*. 113

Mémoire sur un Galvanomètre à châssis cylindrique par lequel on obtient immédiatement et sans calcul la mesure de l'intensité du courant électrique qui produit la déviation de l'aiguille aimantée; par *J. J. Nervander*. 156

Recherches sur la Nature de l'Acide phosphorique qui constitue les Phosphates naturels ; par M. *Boussingault*. 185

Observations sur la Composition chimique des Corps gras ; par M. *L. R. Le Canu*. 192

Mémoire sur la Préparation de l'Osmium et de l'Iridium, et sur l'Action du Sulfate acide de potasse sur les Métaux de platine en présence des chlorures alcalins ; par *J. Persoz*. 210

Sur la Substance connue sous le nom de Cire fossile de Moldavie. 217

Note sur la Mannite extraite du Céleri-rave ; par M. *Payen*. 219

Purification du Carbonate de soude. 221

Lettre de M. *Lassaigne* à M. *Pelletier* sur la Précipitation de la Morphine dans une dissolution d'opium par un courant galvanique. 223

Observations météorologiques du mois de février. 224

Mémoire sur la Décomposition des Minerais d'origine ignée et leur conversion en Kaolin ; par M. *J. Fournet*. 225

Mémoire sur le Choc de deux Veines liquides animées de mouvemens directement opposés ; par *Félix Savart*. 257

Sur l'influence de l'Électricité sur la Germination ; par M. *Charles Matteucci*. 310

Sur la Formation des Couches de Soufre et de Sulfate de chaux ; par M. *Charles Matteucci*. 313

Sur l'Existence de l'Ammoniaque dans les Alcalis végétaux ; par M. *Charles Matteucci*. 317

Sur un nouveau Moyen d'écrire sur le Zinc pour étiqueter les plantes ; par M. *Henri Braconnot*. 319

Mémoire sur les Lois de l'équilibre de l'Éther dans les corps diaphanes ; par *G. Lamé*. 322

Observations météorologiques du mois de mars. 336

Nouvelles Recherches sur la Transmission immédiate de la chaleur rayonnante par différens corps solides et liquides; par M. *Melloni*. 337

Sur l'emploi des sels insolubles comme moyen de séparation dans l'analyse chimique; par M. *Horace Demarçay*. 392

Mémoire sur la Vaporisation du Plomb, de ses Alliages et Combinaisons; par M. *J. Fournet*. 406

Note sur le Fluor; par M. *Aimé*. 443

Observations météorologiques du mois d'avril. 445

FIN DE LA TABLE DU CINQUANTE-CINQUIÈME VOLUME.